

ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ СЕЧЕНИЙ УШИРЕНИЯ И СДВИГА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Е. И. Дашевская и Е. А. Кобзева

В рамках ударной теории формы спектральных линий предложен приближенный метод расчета сечений уширения и сдвига (σ' и σ''). Матрица рассеяния, учитывающая эффекты деполяризации вырожденных атомных состояний, строится в приближении сшивки. Конкретные расчеты выполнены для $J=1 \rightarrow J=0$ и вандерваальсова взаимодействия и сравнены с результатами работы [5], а также для случая одновременного учета вандерваальсова и обменного взаимодействия. Сравнение с результатами точного интегрирования для этого случая [7] дает расхождение не более 20%.

В в е д е н и е

Как известно, форма спектральной линии в ударном приближении определяется двумя параметрами — средними сечениями уширения и сдвига — σ' и σ'' [1]. Эти сечения являются действительной и мнимой частью комплексного сечения σ , которое в полуклассическом приближении выражается через интеграл по прицельным параметрам от выражения, содержащего скалярную свертку матрицы рассеяния в начальном i и конечном f состояниях излучающего атома. В случае атомных столкновений можно пренебречь, однако, переходами между различными термами, что позволяет считать матрицу рассеяния диагональной по соответствующим индексам. При этом необходимо учитывать недиагональность матрицы рассеяния по вырожденным и квазивырожденным состояниям. На это обстоятельство было впервые обращено внимание еще в работах Андерсона [2], ограниченных, однако, исследованием случаев, когда взаимодействие можно рассматривать в качестве возмущения, а движение описывать классически. Беранже [3] исследовал квантовый случай и указал пути уточнения первого порядка теории возмущений. Общая формула для сечений σ' и σ'' , выраженных через матрицу рассеяния в начальном и конечном состояниях, а также обсуждение ранних работ и примеров влияния вырождения состояний на сечения σ' и σ'' приведены в обзоре [4].

Для определения матрицы рассеяния необходимо решить динамическую задачу о столкновении атомов. Впервые такой расчет для состояния $J=1$ и степенных взаимодействий был выполнен Ребане [5] и применен к вычислению сечений σ' и σ'' для перехода $J=1 \rightarrow J=0$. Затем аналогичные расчеты были выполнены для оптических сечений перехода $^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ в случае обменного взаимодействия [6] и суперпозиции обменного и вандерваальсова взаимодействий [7]. Однако численное интегрирование уравнений для матрицы плотности является оправданным только в тех случаях, когда взаимодействие известно достаточно точно. В противном случае желательно использовать упрощенный, но более наглядный подход, позволяющий проследить связь между взаимодействием и сечением.

В связи с этим недавно были предложены более простые методы расчета сечений, основанные на определенных предположениях, вводимых при построении матрицы рассеяния [8-13]. Среди них следует отметить метод сшивки, использованный для конкретных расчетов σ ($^2P - ^2S$)

при столкновениях с Н [9, 10] и He [11] с привлечением различных потенциалов. Если судить по результатам расчетов сечений деполяризации [14-16], то этот метод является, по-видимому, наилучшим из всех приближенных методов. Непосредственное сравнение этого метода с результатами точного расчета было выполнено ранее [13] при упрощающих предположениях (приближение Вайскопфа). Здесь мы проведем более подробное сравнение, привлекая результаты расчета сечений деполяризации [14], для вандерваальсова и обменного взаимодействий. Будет показано, что приближение Вайскопфа, позволяющее избежать интегрирования по прицельным параметрам, не вносит ошибки большей, чем неточность самого метода шивки. В результате для перехода $J=0 \rightarrow J=1$ предложены формулы для оценки сечений уширения и сдвига, справедливые для любого взаимодействия и выражающиеся через три параметра — два радиуса Вайскопфа для двух адиабатических термов и радиус шивки.

Приближение шивки

Для перехода $J=1 \rightarrow J=0$ сечения уширения и сдвига даются выражениями [5]

$$\sigma = \sigma' - i\sigma'' = 2\pi \int_0^{\infty} b db \left\{ 1 - \frac{1}{3} \text{Sp } S^*(J=0) S(J=1) \right\}. \quad (1)$$

В дальнейшем существенно, что переходов из состояния $J=1$ нет (блок $S(J=1)$ унитарен). Поэтому в дальнейшем мы будем говорить о S - P -переходе и пользоваться нomenclатурой молекулярных термов для случаев связи b и d по Гунду.

Приближенная S -матрица строится по формулам работы [14] при дополнительном учете набега фаз в области $b > b_m$, где b_m — радиус шивки, разделяющий типы связи b и d по Гунду. b_m определено из условия [14]

$$\left| \frac{U_{\pi}(b_m) - U_{\sigma}(b_m)}{2} \right| = \frac{v}{b_m}, \quad (2)$$

отражающего равенство взаимодействия электронного момента с осью и кориолисова взаимодействия.

Расчет дает следующие результаты для $\text{Sp } S(J=1) = \text{Sp } S^{(1)}$:

1) для прямолинейных траекторий с большими прицельными параметрами ($b > b_m$, сохранение типа связи d вдоль всей траектории)

$$\text{Sp } S^{(1)}(b) = 2 \exp [2i\delta_{\pi}(b)] + \exp [2i\delta_{\sigma}(b)], \quad (3)$$

где $\delta_{\pi}(b)$ и $\delta_{\sigma}(b)$ — набеги фаз на U_{π} и U_{σ} адиабатических термах;

2) для траекторий со средними и малыми прицельными параметрами с учетом их искривления и ветвления ($b < b_m$, изменение типа связи $d \rightarrow b \rightarrow d$ вдоль траектории)

$$\text{Sp } S^{(1)}(b) = [1 + \cos \Phi_{\pi}(b)] \exp [2i\delta_{\pi}(b)] + \cos \Phi_{\sigma}(b) \exp [2i\delta_{\sigma}(b)], \quad (4)$$

где $\Phi_{\pi}(b)$ и $\Phi_{\sigma}(b)$ — углы поворота молекулярной оси в области осуществления типа связи b при движении вдоль траекторий в потенциалах U_{π} и U_{σ} . Если пренебречь искривлением траектории, то

$$\Phi_{\pi}(b) = \Phi_{\sigma}(b) = \pi - 2 \arcsin \frac{b}{b_m}. \quad (5)$$

При $b = b_m$, когда фазы δ_{π} и δ_{σ} порядка единицы, искривлением траектории всегда можно пренебречь, так что (4) с учетом (2) сводится к (3).

Подстановка (2) и (3) в (1) позволяет приближенно проследить влияние искривления траекторий, а также деполяризации P -состояния на σ' и σ'' . В рассматриваемом приближении сечение равно

$$\sigma = \sigma_A + \Delta\sigma, \quad (6)$$

$$\sigma_A = \int_0^{\infty} 2\pi b db \left[1 - \frac{1}{3} e^{2i\Delta\sigma} - \frac{2}{3} e^{2i\Delta\pi} \right], \quad (7a)$$

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} 2\pi b db \left[(1 - \cos \Phi_\sigma) e^{2i\Delta\sigma} + (1 - \cos \Phi_\pi) e^{2i\Delta\pi} \right]. \quad (7b)$$

Здесь σ_A — сечение уширения и сдвига, рассчитанное в приближении сохранения ориентации атомных орбит («атомное сечение») и $\Delta\sigma$ — добавка, обязанная переориентации орбит; $\Delta\sigma = \delta_\sigma - \delta_0$, $\Delta\pi = \delta_\pi - \delta_0$, δ_0 — фаза рассеяния, определяющая матрицу рассеяния в S -состоянии. Поскольку в квазиклассических условиях фазы рассеяния много превышают углы рассеяния, столкновения с искривленными траекториями вносят в σ_A и $\Delta\sigma$ приблизительно такой же вклад, как и с прямолинейными. Поэтому в дальнейшем мы пренебрежем искривлением траекторий, полагая в (7b)

$$1 - \cos \Phi_\pi(b) = 1 - \cos \Phi_\sigma(b) = 2 \left[1 - \frac{b^2}{b_m^2} \right]. \quad (8)$$

Дальнейшие оценки интегралов (7) проводятся в приближении Вайс-кофа путем введения параметров обрезания b_σ и b_π , определенных критерием Фирсова [17]

$$\Delta_\sigma(b_\sigma) = \frac{1}{\pi}; \quad \Delta_\pi(b_\pi) = \frac{1}{\pi}. \quad (9)$$

Эта оценка дает

$$\sigma'_A = \frac{\pi}{3} (b_\sigma^2 + 2b_\pi^2), \quad (10a)$$

$$\Delta\sigma' = \frac{\pi}{3} b_m^2 \left[\left(1 - \frac{b_\sigma^2}{b_m^2} \right)^2 h(b_m - b_\sigma) + \left(1 - \frac{b_\pi^2}{b_m^2} \right)^2 h(b_m - b_\pi) \right], \quad (10b)$$

где

$$h(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x > 0, \\ 0 & \text{при } x < 0. \end{cases} \quad (10в)$$

Эти формулы совместно с (6) и уравнениями (2) и (9) определяют приближенную величину σ' .

Аналогичное приближение может быть предложено и для σ'' .

Вандерваальсово взаимодействие

Существующие точные расчеты для вандерваальсова взаимодействия позволяют оценить точность приближения сшивки [для σ' и σ'' формулы (7a), (7b)], а также его упрощенного варианта для σ' [формулы (10a)–(10в)]. В этом случае $\Delta_{\sigma, \pi} = C_{\sigma, \pi}/b^5$ и в качестве двух параметров, задающих фазы $\Delta_{\sigma, \pi}$, мы выбираем характерную длину b_0 и параметр асимметрии q

$$2\Delta_\sigma = (1 + q)(b_0/b)^5, \quad 2\Delta_\pi = q(b_0/b)^5. \quad (11)$$

Поскольку фазы связаны с потенциалами $U_\sigma(R)$, $U_\pi(R)$ известным соотношением

$$2\Delta_{\sigma, \pi}(b) = -\frac{1}{\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} [U_{\sigma, \pi}(R) - U_0(R)] \frac{dz}{v}, \quad (12)$$

оно может быть обращено с целью решения (2) и выражает b_m через b_0 . Это дает

$$b_m = (1/2\alpha)^{1/5} b_0; \quad \alpha = \frac{3\pi}{8}. \quad (13)$$

Далее, решение уравнений (9) с фазой из (11) дает

$$b_{\sigma} = b_w |1 + q|^{1/2}, \quad b_{\pi} = b_w |q|^{1/2}, \quad b_w = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} b_0. \quad (14)$$

С другой стороны, точное выражение для $\Delta\sigma'$, основанное на (7б), имеет вид

$$\Delta\sigma' = \frac{1}{3} \pi b_w^2 \left[f' \left(\frac{b_{\pi}}{b_0} \right) + f' \left(\frac{b_{\sigma}}{b_0} \right) \right], \quad (15)$$

где f' — действительная часть функции f , определенной выражением

$$f = f' + if'' = \int_0^1 (1-x) \exp(\beta x^{-5/2}) dx. \quad (16)$$

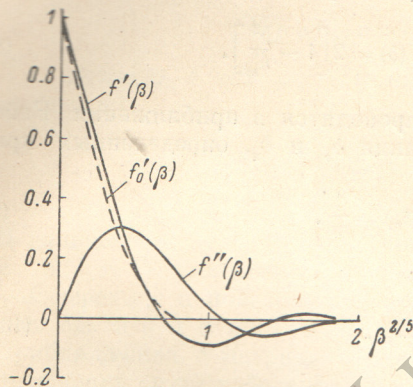


Рис. 1. Функции $f'(\beta)$ и $f''(\beta)$, определенные интегралом (16) и полученные численным интегрированием, $f'_0(\beta)$ — вайскофская аппроксимация к $f'(\beta)$.

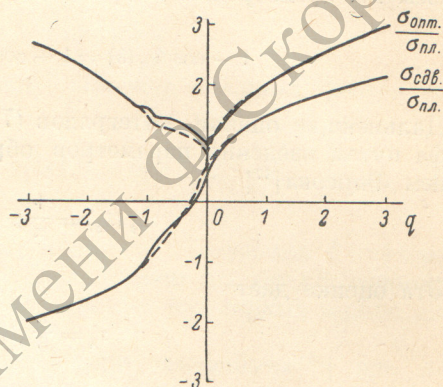


Рис. 2. Отношения $\sigma_{\text{онт.}}/\sigma_{\text{пл.}}$ и $\sigma_{\text{сдв.}}/\sigma_{\text{пл.}}$, рассчитанные с функциями $f'(\beta)$ и $f''(\beta)$, штрихи — результат работы [5].

На рис. 1 показаны графики функций $f'(\beta)$ и $f''(\beta)$, а также приближение $f'_0(\beta)$. Видно, что в области, где $f'(\beta)$ и $f'_0(\beta)$ достаточно велики, аппроксимация Вайскофа достаточно хороша. Следует ожидать, что для более крутых потенциалов эта аппроксимация еще более точна. На рис. 2 показано отношение сечения $\sigma' = \sigma_{\text{онт.}}$ к сечению релаксации плоской поляризации $\sigma_{\text{пл.}}$ (равному сечению релаксации выстраивания $\sigma_2^{(1)}$). Поскольку $\sigma_{\text{пл.}}$, рассчитанное по методу спивки, равно $\sigma_{\text{пл.}} = \frac{13}{15} \pi b_m^2 \left[b_m = \left(\frac{C_{\sigma} - C_{\pi}}{2\hbar v}\right)^{1/2} \right]$ [14], имеем

$$\frac{\sigma_{\text{онт.}}}{\sigma_{\text{пл.}}} = \frac{15 (\pi\alpha)^{2/5}}{13 \cdot 3} \left\{ \left[|1 + q|^{2/5} + 2|q|^{2/5} \right] + \frac{1}{(\pi\alpha)^{2/5}} \left[f' |2\alpha q| + f' |2\alpha(1+q)| \right] \right\}. \quad (17)$$

При $|q| \gg 1$ это отношение равно

$$\frac{\sigma_{\text{онт.}}}{\sigma_{\text{пл.}}} = 1.94 |q|^{2/5} \left(1 + \frac{2}{15q} \right). \quad (18)$$

Сравнение рис. 2 настоящей работы с рис. 2 работы Ребане [5] показывает, что приближение спивки и его упрощенный вариант [замена $f'(\beta)$ на $f'_0(\beta)$] воспроизводит зависимость $\sigma_{\text{онт.}}/\sigma_{\text{пл.}}$ от q и даже передает небольшой излом производной вблизи $q = -1$. Аналогично для отношения $\sigma_{\text{сдв.}}/\sigma_{\text{пл.}}$ метод спивки дает

$$\frac{\sigma_{\text{сдв.}}}{\sigma_{\text{пл.}}} = \frac{15 (\pi\alpha)^{2/5}}{13 \cdot 3} \left\{ \frac{2}{r} \Phi(q) - \frac{1}{(\pi\alpha)^{2/5}} \left[f'' |2\alpha q| + f'' |2\alpha(1+q)| \right] \right\}, \quad (19)$$

где

$$\Phi(q) = \begin{cases} |1 + q|^{2/5} + 2|q|^{2/5} \operatorname{sign} q; & -1 < q < \infty, \\ -|1 + q|^{2/5} - 2|q|^{2/5}; & -\infty < q < -1 \end{cases} \quad (20)$$

и r — классическое отношение $2\sigma'/\sigma''$ для вандерваальсова потенциала [1], $r = 2.76$.

График отношения $\tau_{\text{сдв.}}/\sigma_{\text{пл.}}$, построенный с учетом того, что $f''(\beta)$ — нечетная функция аргумента β , приведен на рис. 2. В нашем приближении $\sigma_{\text{сдв.}}$ обращается в нуль в точке $q^* = -0.208$. Точный результат [2] $q^* = -0.250$. Расхождение между этими значениями q можно уменьшить, несколько изменив радиус шивки, что сводится к замене множителя 2 в знаменателе (2) другим, близким к 2 множителем. Такое исправление лежит, однако, за пределами самого метода, и мы не будем его обсуждать.

Обменное и вандерваальсово взаимодействие

В настоящее время известен ряд случаев, когда взаимодействие, ответственное за уширение спектральных линий, не может быть сведено к вандерваальсовому [6, 9–12], и необходимо учитывать обменное взаимодействие, экспоненциально затухающее с увеличением межатомного расстояния. Поскольку предэкспоненциальный множитель очень сильно зависит от проекции момента электрона на молекулярную ось, относительный вклад вандерваальсова и обменного взаимодействий резко отличается для различных термов. В качестве примера применения метода шивки к такому случаю, для которого также получен точный результат [7], рассчитаны ширины линий переходов ${}^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$ в натрии. Поскольку для этой системы в области прицельных параметров, вносящих вклад в уширение, справедлив случай связи b по Гунду, при вычислении ширины можно пренебречь спин-орбитальной связью и считать ширину тонких компонент совпадающей с шириной линии $P-S$ -перехода без учета спина.

Потенциалы в основном и возбужденном состояниях системы, полученные асимптотическим методом [12], равны (в ат. ед.)

$$\left. \begin{aligned} U(X^2\Sigma, R) &= -25/R^6, \\ U(A^2\Pi, R) &= -42/R^6, \\ U(B^2\Sigma, R) &= -(73.5/R^6) + 1.56 \cdot 10^{-2} R^{2.2} \exp(-0.94 R). \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Полученные по формулам (2) и (9) величины b_m , b_σ и b_π для скорости $1.7 \cdot 10^5$ м/с (средняя скорость при $T = 450$ К) равны: $b_m = 10.3$ а. е., $b_\sigma = 11.8$ а. е., $b_\pi = 8.15$ а. е. При выполнении соотношения $b_\sigma > b_m > b_\pi$ упрощенная формула (10б) принимает вид

$$\sigma' = \frac{\pi}{3} \left[b_\sigma^2 + b_m^2 + \frac{b_\pi^4}{b_m^2} \right]. \quad (22)$$

Подставляя сюда указанные b_σ , b_π и b_m , получим $\sigma' = 300a_0^2$, что для полуширины $\gamma = \nu\sigma'$ дает $1.43 \cdot 10^{-9}$ рад. \cdot с $^{-1}$ \cdot см 3 . Величина γ , найденная в результате точного интегрирования системы связанных уравнений, дает [7]: $\gamma = 1.62 \cdot 10^{-9}$ рад. \cdot с $^{-1}$ \cdot см 3 . Величина, найденная экспериментально, $-1.52 \cdot 10^{-9}$ рад. \cdot с $^{-1}$ \cdot см 3 . Расхождение между приближенным и точным сечениями деполяризации составляло примерно 20%; здесь точность оказывается того же порядка.

Литература

- [1] И. И. С о б е л ь м а н. Введение в теорию атомных спектров. Физматгиз, М. 1963.
 [2] P. W. Anderson. Phys. Rev., 76, 647, 1949.
 [3] M. Baranger. Phys. Rev., 112, 855, 1958.

- [4] R. G. Gordon, W. Klemperer, J. I. Steinfeld. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, *19*, 215, 1968.
- [5] В. Н. Ребане. *Опт. и спектр.*, *24*, 675, 1969.
- [6] E. Roueff. *J. Phys., B, Atom. Molek. Phys.*, *2*, 79, 1972.
- [7] D. Kunth. *Thèse, Faculté des Science de Paris*, 1973.
- [8] F. Schuller, B. Oksengorn. *J. Physique*, *30*, 919, 1969.
- [9] E. L. Lewis, L. F. McNamara, H. H. Michels. *Phys. Rev.*, *A3*, 1939, 1972.
- [10] E. Roueff. *Phys. Let.*, *38A*, 8, 1972.
- [11] E. L. Lewis, L. F. McNamara. *Phys. Rev.*, *A5*, 2643, 1972.
- [12] E. Roueff. *Astron. and Astrophys.*, *7*, 4, 1970.
- [13] Е. И. Дашевская, Е. А. Кобзева. *Опт. и спектр.*, *32*, 1035, 1972.
- [14] Е. И. Дашевская, Н. А. Мохова. *Опт. и спектр.*, *33*, 817, 1972.
- [15] E. I. Dashevskaya, N. A. Mokhova. *Chem. Phys. Let.*, *20*, 454, 1973.
- [16] Е. И. Дашевская, Ф. Масну, Р. Мак-Керрол, Е. Е. Никитин. *Опт. и спектр.*, *37*, 209, 1974.
- [17] О. Б. Фирсов. *ЖЭТФ*, *21*, 1001, 1951.

Поступило в Редакцию 3 января 1974 г.
