

УДК 535.338.334

## УДАРНОЕ УШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПРИ МЕДЛЕННЫХ АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

© 2023 г. С. Я. Уманский<sup>1\*</sup>, С. О. Адамсон<sup>1</sup>, А. С. Ветчинкин<sup>1</sup>, М. А. Деминский<sup>2</sup>, О. А. Ольхов<sup>1</sup>,  
Ю. А. Чайкина<sup>1</sup>, А. И. Шушин<sup>1</sup>, М. Г. Голубков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>ООО “Кинтех Лаб”, Москва, Россия

\*E-mail: unan43@mail.ru

Поступила в редакцию 04.10.2022;

после доработки 10.11.2022;

принята в печать 21.11.2022

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется многоуровневому моделированию сложных газофазных физико-химических процессов, протекающих в атмосфере, при горении и в плазмохимических установках. Одним из важнейших микроскопических процессов, определяющих перенос излучения в указанных системах, является уширение спектральных линий при столкновениях излучающих атомов с атомами в основном состоянии. В данной работе предложена формулировка единой франк-кондоновской теории уширения спектральных линий в газах в терминах теории медленных атомных столкновений и неадиабатических переходов. Это позволяет по виду адиабатических потенциальных кривых сталкивающихся атомов выбирать наиболее эффективные каналы приводящих к уширению столкновений и на этой основе применять достаточно простые модели, разработанные в теории неадиабатических переходов. В качестве примера использования такого подхода проведены расчеты центра и крыльев контура спектральной линии излучения  $\text{Ar}(^3P_1) \rightarrow \text{Ar}(^1S_0)$  возбужденных атомов аргона в собственном газе.

*Ключевые слова:* излучение, уширение линии, межатомное взаимодействие, упругое рассеяние, контур спектральной линии, неадиабатический переход.

DOI: 10.31857/S0207401X23040143, EDN: MXJCSX

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все больший интерес привлекает многоуровневое теоретическое моделирование сложных газофазных физико-химических процессов, протекающих в атмосфере, при горении и в плазмохимических приборах [1–9]. Оно позволяет существенно ускорить и удешевить разработку и практическую реализацию диагностических схем и технологических установок. Это моделирование включает:

1) построение схемы микроскопических процессов (химических реакций, процессов ионизации и передачи энергии при столкновениях, излучения и поглощения света, уширения спектральных линий);

2) квантовохимические расчеты взаимодействий атомов и молекул между собой и с электронами и фотонами;

3) расчеты сечений и констант скорости этих процессов;

4) решение задачи о макроскопической эволюции плазмохимической системы при заданных

внешних воздействиях (например, внешнее электрическое поле) и геометрических параметрах системы.

Важнейшим микроскопическим процессом в плазмохимической системе является уширение спектральных линий при столкновениях излучающих атомов с входящими в систему атомами в основном состоянии. Теория уширения спектральных линий при столкновениях между тяжелыми частицами весьма сложна. Это утверждение справедливо даже для низких плотностей газа, когда можно учитывать только парные соударения. В этом простейшем случае существуют различные теоретические подходы, модели и приближения. Для установления соотношений между ними были предприняты значительные усилия [10–17].

В настоящее время можно считать, что только единая франк-кондоновская теория (ЕФКТ) уширения спектральных линий при не очень высоких давлениях прошла достаточно надежную практическую проверку и стала общепринятой

[18–25]. Эта теория единым образом описывает и ударный центр линии, и ее крылья, определяемые так называемым статистическим механизмом. Последний термин имеет историческое происхождение и обязан ранним приближенным подходом к расчету крыльев линии [10]. Следует отметить, что ЕФКТ получила дополнительное обоснование в рамках формализма, использующего тетрадный оператор рассеяния [26–28]. Этот формализм применим для описания процессов рассеяния и релаксации с участием микроскопических систем как в стационарных состояниях, описываемых волновыми функциями, так и в нестационарных состояниях, описываемых матрицей плотности.

Ударный центр линии традиционно описывается лоренцевским контуром. При этом его ширина определяется параметрами, характеризующими силу взаимодействия между сталкивающимися атомами при больших межъядерных расстояниях. Подробное обсуждение способов оценки этих параметров с явным учетом вырождения излучающего состояния можно найти в работах [29, 30].

Характеристики крыльев спектральных линий определяются межатомными взаимодействиями на межъядерных расстояниях порядка “радиуса” атома, где поведение потенциальных кривых может быть достаточно сложным. Оно описывается набором параметров, характеризующих электронные состояния излучающих атомов и атомов среды. Поэтому возможны различные варианты поведения крыльев спектральных линий. В работах [29, 30] было проведено качественное обсуждение этого вопроса в рамках полуклассического приближения и даны некоторые оценки, касающиеся значений отклонений частот излучения от центра линии, при которых начинается резкое уменьшение интенсивности излучения. В данной работе обсуждается связь этих оценок с характером электронных состояний излучающих атомов квазимолекулы.

Цель данного исследования состоит в формулировке ЕФКТ уширения линии в терминах хорошо развитой квазиклассической теории неадиабатических переходов при медленных атомных столкновениях [31, 32]. Такая формулировка позволяет по виду потенциалов взаимодействия атомов определить характерные области межъядерных расстояний, вносящих основной вклад в константу скорости уширения линии, и без трудоемких расчетов выделить наиболее важные каналы процесса. В качестве иллюстрации рассмотрен процесс уширения линий излучения Ag в собственном газе.

## 2. КОНТУР СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ В РАМКАХ ЕФКТ

Во всех последующих рассуждениях предполагается, что физические условия (плотность газа и температура) таковы, что можно пренебречь радиационным и доплеровским механизмами уширения спектральных линий. Условия, при которых эти механизмы могут быть существенны, подробно обсуждаются в работе [10]. В общих формулах далее, если не оговорено особо, используется система единиц СГС.

### 2.1. Предположения, на которых основывается ЕФКТ

Основная идея ЕФКТ заключается в том, что ударный контур линии излучения определяется частотным распределением вероятностей спонтанных свободно-свободных радиационных переходов при столкновениях излучающего атома с атомами среды. Переходы происходят в газовой системе  $S$ , состоящей из излучающих атомов  $A^*$  и инертных атомов  $X$ . В частном случае атом  $X$  может быть самим атомом  $A$  в основном состоянии.

Эта теория базируется на следующих предположениях:

1. *Поступательные степени свободы газовой системы  $S$  находятся в термодинамическом равновесии с температурой  $T$ .* Это равновесие поддерживается столкновениями между составляющими систему  $S$  атомами.

2. *Важны только парные соударения.*

Для справедливости второго предположения необходимо, чтобы время  $\tau_{coll}$  нахождения атомов  $A^*$  и  $X$  в области их сильного взаимодействия при столкновении было много меньше времени  $\tau_{gk}$  между столкновениями пары атомов  $A^*$  и  $X$ , находящихся в этой области с другими атомами  $X$ . Столкновениями с другими атомами  $A^*$  можно пренебречь вследствие их малой концентрации. Когда газ находится в термических условиях,

$$\tau_{coll} \approx 10^{-13} L_{coll} \left( \frac{\mu}{T} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\tau_{gk} \approx 10^{-11} \frac{(\mu_{AX,X} T)^{1/2}}{p L_{coll}^2}. \quad (2)$$

Здесь  $L_{coll}$  — протяженность области сильного взаимодействия атомов  $A^*$  и  $X$ , заданная в Å;  $\mu$  — приведенная масса атомов  $A^*$  и  $X$  и  $\mu_{AX,X}$  — приведенная масса локализованной в этой области пары атомов  $A^*$  и  $X$  и атома  $X$ , заданные в а.е.м.;  $T$  — температура газа в К;  $p$  — давление газа в атм. Оценки по формулам (1) и (2) с характерными для представляющих интерес систем величинами

входящих в них параметров дают, что  $\frac{\tau_{coll}}{\tau_{gk}} \approx 10^{-3}$ .

Поэтому можно считать, что для таких систем приближение парных столкновений применимо.

3. *Вырожденные состояния излучающих атомов  $A^*$  заселены равновероятно.*

Это предположение основывается на том, что при не слишком низких давлениях газа характерные времена между столкновениями атома  $A^*$  с атомами  $X$ , приводящими к переходам между вырожденными состояниями, существенно меньше характерных излучательных времен жизни  $A^*$ .

4. *Переходы между различными участвующими в радиационном переходе адиабатическими электронными состояниями квазимолекулы, обусловленные относительным движением атомов, можно не учитывать.*

Влияние неадиабатических эффектов ранее довольно активно обсуждалось в литературе [33–36]. В отличие от предположений 1 и 2 проведенные исследования показали, что нельзя дать какого-либо общего критерия обоснованности пренебрежения неадиабатическими эффектами. Однако детальные расчеты столкновительного уширения спектральных линий для ряда конкретных систем с явным учетом этих эффектов показали, что они практически не влияют на форму контура спектральных линий в процессах излучения. При этом оказывается, что индуцированные столкновениями переходы между компонентами тонкой структуры и деполаризация являются существенными при поглощении поляризованного света [31, 32].

5. *Полное излучение практически полностью определяется лоренцевским ударным центром.* Детальное обсуждение этого предположения можно найти в работе [10].

## 2.2. Адиабатические электронные состояния и потенциальные кривые квазимолекул

Как следует из сказанного выше, для практического применения ЕФКТ прежде всего необходима информация об адиабатических электронных состояниях и потенциальных кривых квазимолекулы  $A^*X$ .

Изолированный возбужденный атом  $A^*$  в начальном состоянии  $|i\rangle$  с энергией  $\varepsilon_i$  в результате дипольного взаимодействия с вакуумом электромагнитного поля переходит из этого состояния в конечное состояние  $|f\rangle$  с энергией  $\varepsilon_f < \varepsilon_i$ . За нуль отсчета энергии атома  $A^*$  принимается энергия его основного состояния. Здесь  $i$  и  $f$  – наборы квантовых чисел, характеризующих начальное и конечное состояния атома. Уровни энергии  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_f$ , вообще говоря, вырождены. Кратности вы-

рождения  $g_i$  и  $g_f$  определяются соответствующими квантовыми числами полного углового момента  $j_i$  и  $j_f$ :  $g_i = 2j_i + 1$ ,  $g_f = 2j_f + 1$ . В дальнейшем для простоты будем предполагать, что  $j_f = 0$ . В процессе этого перехода происходит излучение фотона с циклической частотой  $\omega_{if} = \varepsilon_i - \varepsilon_f / \hbar$  в оптической или ультрафиолетовой областях спектра.

Атом  $A^*$  взаимодействует с атомом  $X$ , находящимся в невырожденном состоянии  $|g\rangle$ , энергия которого принимается за нуль отсчета. Это приводит к возникновению набора адиабатических электронных волновых функций  $\Psi_{i\alpha}(\mathbf{r}_{el}, R)$  и  $\Psi_f(\mathbf{r}_{el}, R)$ , коррелирующих при межъядерном расстоянии  $R \rightarrow \infty$  с электронными состояниями  $|i\rangle \times |g\rangle$  и  $|f\rangle \times |g\rangle$  пары невзаимодействующих атомов  $A^*$  и  $X$ . Здесь  $\mathbf{r}_{el}$  – совокупность координат электронов квазимолекулы  $A^*X$ . Набор квантовых чисел  $\alpha$  характеризует адиабатические электронные состояния квазимолекулы  $A^*X$ , коррелирующие с состояниями  $|i\rangle \times |g\rangle$ . В этот набор входит  $\Omega$  – абсолютное значение проекции полного электронного углового момента квазимолекулы на ее ось. Если  $\Omega > 0$ , то соответствующее адиабатическое электронное состояние квазимолекулы двукратно вырождено, а если  $\Omega = 0$ , то это состояние невырождено. Подробное описание правил корреляции адиабатических электронных состояний с состояниями разделенных атомов можно найти в работе [32]. Адиабатическим электронным состояниям с волновыми функциями  $\Psi_{i\alpha}(\mathbf{r}_{el}, R)$  и  $\Psi_f(\mathbf{r}_{el}, R)$  отвечают потенциальные кривые  $U_{i\alpha}(R)$  и  $U_f(R)$ , которые в дальнейшем удобно представить в следующем виде:

$$U_{i\alpha}(R) = u_{i\alpha}(R) + \varepsilon_i, \quad U_f(R) = u_f(R) + \varepsilon_f, \quad (3)$$

где  $u_{i\alpha}(R) \rightarrow 0$  и  $u_f(R) \rightarrow 0$  при  $R \rightarrow \infty$ .

Адиабатические потенциальные кривые могут быть двух типов (см. рис. 1):

1. притягивающая потенциальная кривая  $U_{iAtt}(R)$ . При  $R = R_{Att} \approx 1 \text{ \AA}$  на этой кривой есть потенциальная яма с глубиной, существенно превышающей глубину ван-дер-ваальсовой потенциальной ямы, присутствующей, например, в случае взаимодействия атомов инертных газов.

2. отталкивательная потенциальная кривая (кривые  $U_{iRep}(R)$  и  $U_{fRep}(R)$  на рис. 1). Потенциальные кривые  $U_f(R)$  в случае атома  $X$  в невырожденном основном состоянии имеют, как правило, отталкивательный характер. В случае, когда атомы  $A$  и  $X$  различны, при межъядерных расстояниях, существенно превышающих их размеры, все-

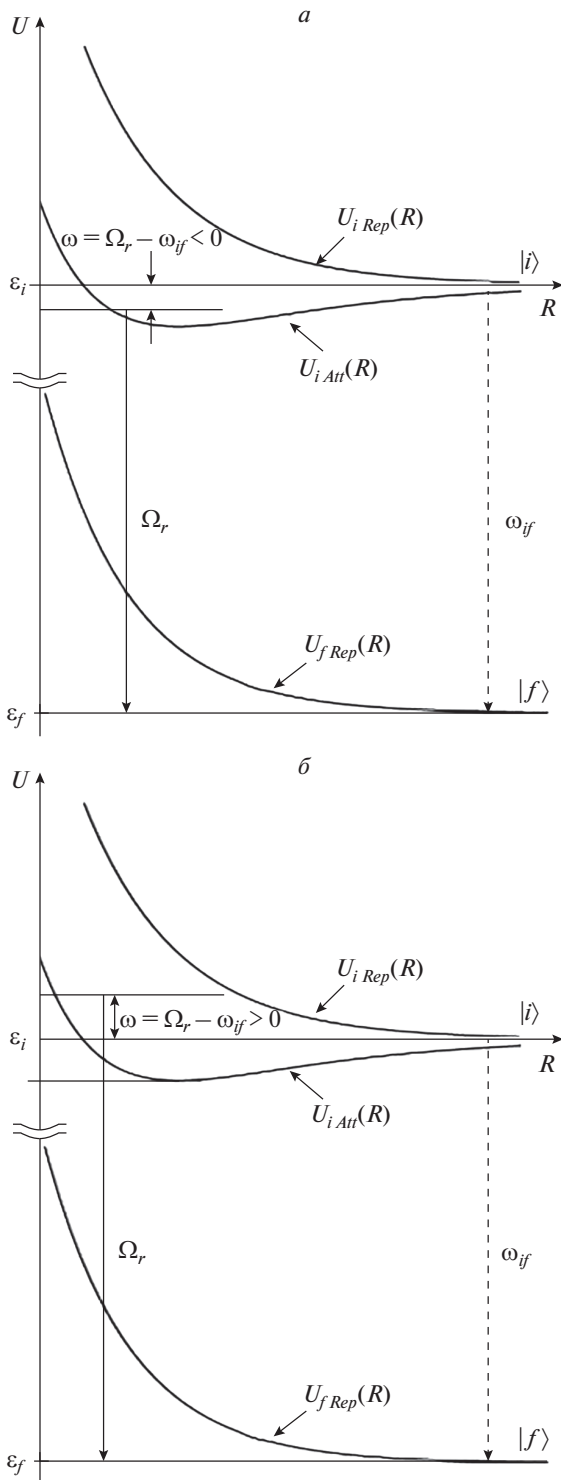


Рис. 1. Характерные потенциальные кривые и схема формирования крыльев спектра излучения: *a* – красное крыло, *б* – голубое крыло.

где имеет место притягивающее  $\propto R^{-6}$  дисперсионное взаимодействие. Если атом *X* – это атом *A* в основном состоянии, то между атомами *X* и *A*\*

имеет место  $\propto R^{-3}$  диполь-дипольное взаимодействие. Подробное обсуждение характера потенциальных кривых двухатомных квазимолекул можно найти в работе [32].

### 2.3. Общее выражение для контура спектральной линии в рамках ЕФКТ

С учетом предположений, выдвинутых в п.2.1, выражение для контура линии перехода  $F_{if}(\omega, t)$  в ЕФКТ [18–25] можно представить в следующем виде:

$$F_{if}(\omega, T) = \frac{1}{\pi \omega^2 + Q_{if}(0, T)^2} Q_{if}(\omega, T), \quad (4)$$

$$Q_{if}(\omega, T) = n_X \sum_{\alpha} G(i\alpha \rightarrow f) K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, T), \quad (5)$$

$$K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, T) = \langle w \rangle \int_0^{\infty} \frac{e_i de_i}{(k_B T)^2} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i), \quad (6)$$

где  $n_X$  – концентрация атомов *X*,  $\langle w \rangle = (8k_B T / \pi \mu)^{1/2}$  – тепловая относительная скорость атомов *A*\* и *X*,  $e_i$  – кинетическая энергия относительного движения на бесконечности в канале  $i\alpha$ , а  $\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i)$  – сечение уширения. Следует отметить, что такой простой вид функция  $F_{if}(\omega, t)$  имеет в пренебрежении вызванным столкновениями сдвигом центра контура спектральной линии. Оценки, приведенные в работе [10], показывают, что этот сдвиг существенно меньше, чем ширина лоренцевского ударного центра линии.

Определяющая контур линии функция  $Q_{if}(\omega, t)$  может быть интерпретирована как полная скорость свободно-свободных радиационных переходов на частоте  $\Omega_r = \omega_{if} + \omega$  при столкновениях излучающего атома с атомами среды. Входящая в выражение (5) для  $Q_{if}(\omega, t)$  величина  $G(i\alpha \rightarrow f)$  – статистический вес, который приписывается каждой паре потенциальных кривых  $U_{i\alpha}(R)$  и  $U_f(R)$ . Явное выражение для  $G(i\alpha \rightarrow f)$  выводится с использованием приведенных выше предположений 3 и 4 и имеет следующий вид:

$$G(i\alpha \rightarrow f) = \frac{N(i\alpha \rightarrow f)_{AX}}{N(i \rightarrow f)}. \quad (7)$$

Здесь  $N(i \rightarrow f)$  – полное число разрешенных дипольных переходов из состояний свободного атома *A* с энергией  $\epsilon_i$  в состояние с энергией  $\epsilon_f$  в свободном атоме *A*, а  $N(i\alpha \rightarrow f)_{AX}$  – число разрешенных дипольных переходов с  $\Omega = 0, \pm 1$  между адиабатическими электронными состояниями ква-

зимолекулы с потенциальными кривыми  $U_{i\alpha}(R)$  и  $U_f(R)$ .

В газовой системе  $S$  атомы  $A^*$  излучают в широком спектре частот  $\Omega_r$ . Ту часть спектра, в которой  $\omega = \Omega_r - \omega_{if} < 0$ , называют красным крылом спектральной линии, а где  $\omega = \Omega_r - \omega_{if} > 0$  – голубым (см. рис. 1). Согласно закону сохранения энергии излучение с частотой  $\Omega_r$ , отличающейся от частоты излучения  $\omega_{if}$  изолированного атома  $A^*$ , может иметь место, только если в процессе излучения происходит обмен энергией между электронными и ядерными степенями свободы при столкновениях атома  $A^*$  с атомами среды  $X$ . В свою очередь, эти степени свободы связаны между собой слабым взаимодействием с вакуумом электромагнитного поля. При этом следует отметить, что расчет константы скорости уширения  $K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, T)$  сводится к расчету факторов Франка–Кондона в непрерывном спектре.

Развитый в работе [25] подход к расчету факторов Франка–Кондона позволяет сделать метод ЕФКТ физически наглядным, поскольку в рамках этого подхода сечение уширения  $\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i)$  и константа скорости уширения  $K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega)$  совпадают с рассчитанными в первом порядке метода искаженных волн сечением и константой скорости неадиабатического перехода в модельной двухуровневой задаче рассеяния (см. [31, 32]).

Отвечающая этой задаче пара связанных радиальных уравнений имеет следующий вид:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + U_{i\alpha}(R) - e_i \right] \Phi_{i\alpha}(R, \ell) = -V_{i\alpha, f}(R) \Phi_f(R, \ell), \quad (8)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R^2} + U_{f, \omega}(R) - e_i \right] \Phi_f(R, \ell) = -V_{f, i\alpha}(R) \Phi_{i\alpha}(R, \ell), \quad (9)$$

где

$$V_{i\alpha, f}(R) = \frac{D_{i\alpha, f}(R)}{\sqrt{2D_{i\alpha, f}(\infty)}} \Delta U_{i\alpha, f}(R), \quad (10)$$

$$D_{i\alpha, f}(R) = \int \Psi_{i\alpha}^*(\mathbf{r}_{el}, R) \mathbf{D} \Psi_f(\mathbf{r}_{el}, R) d\mathbf{r}_{el}, \quad (11)$$

$$\Delta U_{i\alpha, f}(R) = U_{i\alpha}(R) - U_f(R), \quad (12)$$

$$U_{f, \omega}(R) = U_f(R) + \hbar\omega. \quad (13)$$

Здесь  $\mathbf{D}$  – оператор дипольного момента квазимолекулы  $A^*X$ . Наличие матричного элемента дипольного момента  $D_{i\alpha, f}(R)$  в выражении (10) отражает тот факт, что обмен энергией между электронными и ядерными степенями свободы

обеспечивается их связью с вакуумом электромагнитного поля. Следует подчеркнуть, что в приведенных выше выражениях (8)–(13) с самого начала предполагается, что в силу большой массы атомов и достаточно высоких температур, представляющих практический интерес, уширение определяется столкновениями, обладающими большими значениями орбитальных квантовых чисел  $\ell$  относительного движения. Поэтому возможное в силу излучательных правил отбора различие на  $\pm 1$  между радиальными волновыми функциями с орбитальными квантовыми числами  $\ell$  в каналах  $i\alpha$  и  $f$  здесь не учитывается. Следует также отметить, что в выражении (10) для  $V_{i\alpha, f}(R)$  нет явного малого параметра, который характеризует слабую связь квазимолекулы  $A^*X$  с вакуумом электромагнитного поля. Это обусловлено тем, что контур линии перехода  $F_{if}(\omega)$  нормирован на единицу.

Сечение уширения в (6) имеет вид

$$\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{\pi(2\ell+1)}{k_i^2} P_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i), \quad (14)$$

где вероятность перехода  $i\alpha \rightarrow f$  представляется как

$$P_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i) = |S_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i)|^2. \quad (15)$$

Здесь  $S_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i)$  – недиагональный элемент матрицы рассеяния, отвечающей модельной задаче (8), (9).

В первом порядке метода искаженных волн (см., например, [32])

$$S_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i) = \frac{4}{\hbar} \exp[i\delta_{i\alpha}(e_i, \ell) + i\delta_f(e_f(e_i, \omega), \ell) - i\pi/2] \times \Theta[e_f(e_i, \omega)] \int_0^{\infty} \Phi_{i\alpha}(R, e_i, \ell) V_{i\alpha, f}(R) \Phi_f(R, e_f(e_i, \omega), \ell) dR. \quad (16)$$

Здесь  $e_i$  и  $e_f(e_i, \omega) = e_i - \hbar\omega$  – величины кинетической энергии относительного движения в каналах  $i$  и  $f$ , соответственно;  $\delta_{i\alpha}(e_i, \ell)$  и  $\delta_f(e_f(e_i, \omega), \ell)$  – фазы упругого рассеяния в каналах  $i\alpha$  и  $f$ ;  $\Theta[e_f(e_i, \omega)]$  – ступенчатая функция Хевисайда:

$$\Theta[x] = \begin{cases} 1, & x \geq 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (17)$$

Заметим, что величина  $e_f$  обеспечивает выполнение закона сохранения энергии при излучении фотона с частотой  $\Omega_r \neq \omega_{if}$ .

Принадлежащие континууму радиальные волновые функции  $\Phi_{i\alpha}(R, e_i, \ell)$  и  $\Phi_f(R, e_f(e_i, \omega), \ell)$  относительного движения атомов  $A^*$  и  $X$  в поле по-

Таблица 1. Уровни энергии Ar и параметры радиационно-го перехода [38]

Канал	Состояние	Энергия, см <sup>-1</sup>	$\lambda_{if}$ , Å	$A_{if}$ , 10 <sup>8</sup> с <sup>-1</sup>
$i$	$3p^5 4s(^3P_1)$	93751	1067	1.32
$f$	$3p^6(^1S_0)$	0		

тенциалов  $U_{i\alpha}(R)$  и  $U_{f,\omega}(R)$  (см. (3), (13) и рис. 1) удовлетворяют уравнениям (8) и (9), в которых матричный элемент  $V_{i\alpha,f}(R)$  связи между каналами положен равным нулю. Функции  $\varphi_{i\alpha}(R, e_i, \ell)$  и  $\varphi_f(R, e_f(e_i, \omega), \ell)$  нормированы следующим образом:

$$\begin{aligned} & \varphi_{i\alpha}(e_i, \ell, R)_{R \rightarrow \infty} \rightarrow \\ & \rightarrow \left( \frac{\mu}{\hbar k_i} \right)^{1/2} \sin \left\{ k_i R - \frac{\pi \ell}{2} + \delta_{i\alpha}(e_i, \ell) \right\}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} & \varphi_f[e_f(e_i, \omega), \ell, R]_{R \rightarrow \infty} \rightarrow \\ & \rightarrow \left( \frac{\mu}{\hbar k_f} \right)^{1/2} \sin \left\{ k_f R - \frac{\pi \ell}{2} + \delta_f[e_f(e_i, \omega), \ell] \right\}, \end{aligned} \quad (19)$$

где волновые числа относительного движения атомов A\* и X в каналах  $i$  и  $f$  записываются соответственно как

$$k_i = (2\mu e_i)^{1/2} / \hbar, \quad k_f = [2\mu e_f(e_i, \omega)]^{1/2} / \hbar. \quad (20)$$

Если не рассматривать слишком низкие температуры, то вычисление  $\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i)$  можно существенно упростить. В этом случае столкновения между атомами газа происходят в квазиклассических условиях и в сумму (14) вносит вклад большое число волн, причем величина  $|S_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i)|^2$  плавно зависит от  $\ell$ . Поэтому  $S_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i)$  и  $P_{i\alpha \rightarrow f}(\ell, \omega, e_i)$  можно заменить на  $S_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)$  и  $P_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)$ , где  $b = (\ell + 1/2)/k_i$  – прицельный параметр. Соответственно, суммирование по  $\ell$  в (14) можно заменить интегрированием по  $b$ , т.е.

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{\pi(2\ell+1)}{k_i^2} \rightarrow \int_0^{\infty} 2\pi b db. \quad (21)$$

Этот вопрос подробно обсуждается в работах [31, 32]. Ниже всюду будет использоваться описанная замена.

Заканчивая обсуждение общей формулировки ЕФКТ, отметим следующее. Из выражения (4) следует, что  $Q_{if}(0, T)$  имеет смысл полуширины  $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}$  лоренцевского центра спектрального контура (см., например, [10]). С другой стороны, в работах [25, 37] получены общие формулы для спек-

тральной интенсивности спонтанного свободно-свободного излучения при парных столкновениях в рассматриваемой здесь газовой системе  $S$  при  $\omega^2 \gg Q_{if}(0, T)^2$ . Оказывается, что эта интенсивность пропорциональна  $\frac{1}{\pi} \frac{Q_{if}(\omega, T)}{\omega^2}$  (см. (4)), где  $Q_{if}(\omega, T)$  дается формулами (5), (6) и (14), и представляет собой крылья спектрального контура (4). Учитывая этот факт и предположение 5 можно интерпретировать основную формулу ЕФКТ (4) как интерполяцию между ударным лоренцевским центром спектрального контура и его крыльями.

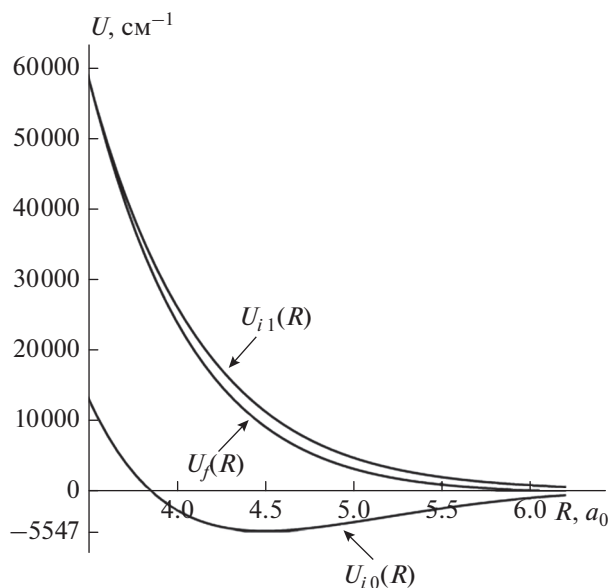
### 3. КОНТУР СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ $\text{Ar}(^3P_1) \rightarrow \text{Ar}(^1S_0)$ В СОБСТВЕННОМ ГАЗЕ

#### 3.1. Адиабатические электронные состояния, потенциальные кривые, дипольные моменты перехода

Излучающие атомы  $\text{Ar}(^3P_1)$  составляют малую примесь в газе, состоящем из атомов  $\text{Ar}(^1S_0)$  в основном состоянии. Уровни энергии  $\text{Ar}(^3P_1)$  и  $\text{Ar}(^1S_0)$  и характеристики радиационного перехода  $\text{Ar}(^3P_1) \rightarrow \text{Ar}(^1S_0)$  приведены в табл. 1 [38]. Уширение линии этого перехода происходит в результате столкновений атома  $\text{Ar}(^3P_1)$  с атомами  $\text{Ar}(^1S_0)$ .

Контур линии перехода определяется адиабатическими потенциальными кривыми, коррелирующими при  $R \rightarrow \infty$  с уровнем энергии пар невзаимодействующих атомов  $\text{Ar}(^{(1)}(^3P_1) + \text{Ar}(^{(2)}(^1S_0))$  и  $\text{Ar}(^{(1)}(^1S_0) + \text{Ar}(^{(2)}(^1S_0))$ ; здесь  $\text{Ar}^{(1)}$  и  $\text{Ar}^{(2)}$  – разные атомы Ar. При сближении  $\text{Ar}(^{(1)}(^3P_1)$  и  $\text{Ar}(^{(2)}(^1S_0))$  формируются два оптически активных адиабатических электронных состояния. Это невырожденное нечетное эксимерное состояние  $|0_u^+\rangle$  с  $\Omega = 0$ , обладающее довольно глубокой потенциальной ямой на соответствующей потенциальной кривой  $U_{i0}(R)$  и двукратно вырожденное состояние  $|1_u\rangle$  с  $\Omega = 1$ , обладающее отталкивательной потенциальной кривой  $U_{i1}(R)$ . При сближении  $\text{Ar}(^{(1)}(^1S_0)$  с  $\text{Ar}(^{(2)}(^1S_0))$  возникает невырожденное четное состояние  $|0_g^+\rangle$  с отталкивательной потенциальной кривой  $U_f(R)$ .

Потенциальные кривые  $U_{i0}(R)$ ,  $U_{i1}(R)$  и  $U_f(R)$ , а также дипольные матричные элементы  $D_{i0,f}(R)$  и  $D_{i1,f}(R)$  были рассчитаны *ab initio* с использованием квантовохимического пакета Firefly [39], который частично базируется на исходном коде GAMESS (US) [40]. Результаты этих расчетов



**Рис. 2.** *Ab initio* потенциальные кривые пар  $\text{Ag}(^3P_1) + \text{Ag}(^1S_0)$  и  $\text{Ag}(^1S_0) + \text{Ag}(^1S_0)$ .

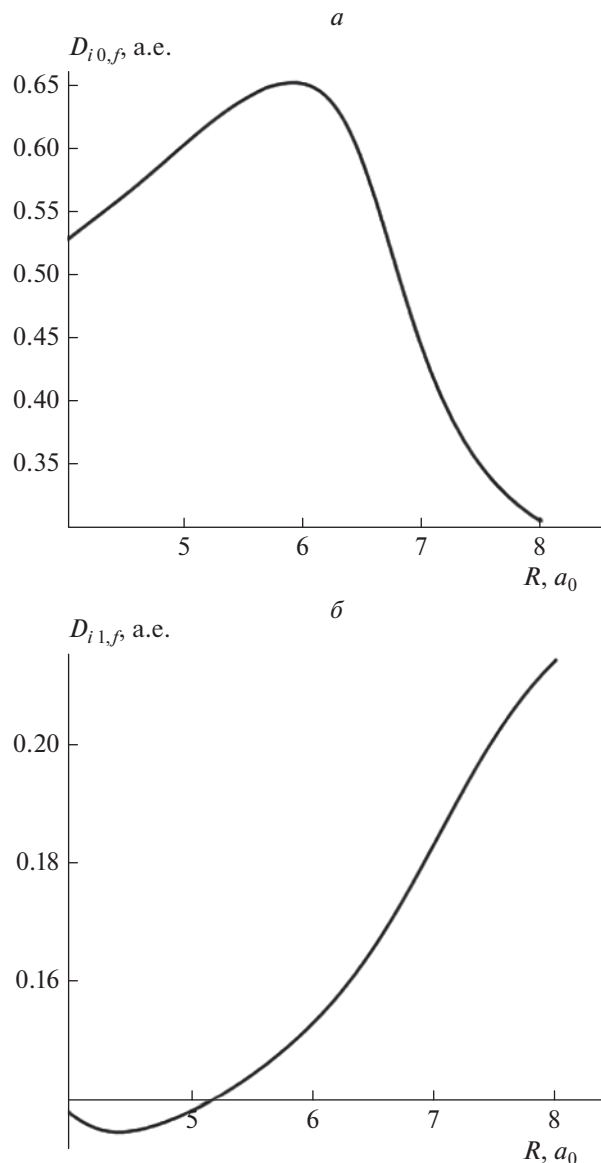
приведены на рис. 2 и 3, где потенциальные кривые и дипольные матричные элементы относятся к той области межъядерных расстояний, которая определяет крылья спектрального контура. Из рис. 3 видно, что дипольные моменты перехода в этой области имеют сильную зависимость от  $R$ .

Как будет показано ниже, ударный центр контура определяется поведением потенциальных кривых  $U_{i0}(R)$ ,  $U_{i1}(R)$  и  $U_f(R)$  при больших  $R$  (см. подробное обсуждение этого вопроса в [10]), где матричные элементы  $D_{i0,f}(R)$  и  $D_{i1,f}(R)$  с большой точностью можно считать независимыми от  $R$  и равными  $D_{i0,f}(\infty)$  и  $D_{i1,f}(\infty)$ . Последние же полностью определяются дипольным моментом перехода в свободном атоме  $\text{Ag}$ . Этими же дипольными моментами перехода определяется и диполь-дипольное взаимодействие  $\propto R^{-3}$ , которое является основным при больших  $R$  в состояниях  $0_u^+(^3P_1)$  и  $1_u(^3P_1)$ .

Дипольный момент перехода связан с приведенным в табл. 1 коэффициентом Эйнштейна  $A_{if}$  соотношением

$$A_{if} = \frac{4\omega_{if}}{3\hbar c^3} \frac{1}{2j_i + 1} |\langle i || \mathbf{D} || f \rangle|^2, \quad (22)$$

где  $\langle i || \mathbf{D} || f \rangle$  – приведенный матричный элемент оператора дипольного момента, определенный в [9]. Из соотношения (22) и табл. 1 следует, что  $|\langle i || \mathbf{D} || f \rangle|^2 = 0.24$  а.е.



**Рис. 3.** *Ab initio* дипольные моменты перехода:  $a - D_{i0,f}(R)$ ,  $b - D_{i1,f}(R)$ .

При больших межъядерных расстояниях  $R$  нечетные электронные волновые функции квазимолекулы  $\text{Ag}_2$ , отвечающие уровню энергии пары не взаимодействующих атомов  $\text{Ag}(^1(^3P_1) + \text{Ag}(^2(^1S_0))$ , имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} |0_u^+\rangle &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |^3P_{1,0}\rangle_{\text{Ar}^{(1)}} |^1S_{0,0}\rangle_{\text{Ar}^{(2)}} + |^1S_{0,0}\rangle_{\text{Ar}^{(1)}} |^3P_{1,0}\rangle_{\text{Ar}^{(2)}} \right], \quad (23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |1_u\rangle &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |^3P_{1,1}\rangle_{\text{Ar}^{(1)}} |^1S_{0,0}\rangle_{\text{Ar}^{(2)}} + |^1S_{0,0}\rangle_{\text{Ar}^{(1)}} |^3P_{1,1}\rangle_{\text{Ar}^{(2)}} \right]. \quad (24) \end{aligned}$$

Здесь  $\left| {}^3P_{1,m} \right\rangle_{\text{Ar}^{(k)}}$  – волновая функция атома  $\text{Ar}^{(k)}$  ( $k = 1, 2$ ) с  $j = 1$  и квантовым числом проекции углового момента на межъядерную ось  $m = 1$ , а  $\left| {}^1S_{0,0} \right\rangle_{\text{Ar}^{(k)}}$  – волновая функция основного состояния атома  $\text{Ar}^{(k)}$ .

В системе координат с осью  $z$ , направленной по межъядерной оси, оператор диполь-дипольного взаимодействия имеет вид [29, 32]

$$\mathbf{V}_{d-d} = -\frac{2}{R^3} \sum_{q=-1}^1 \frac{1}{(1-q)!(1+q)!} \mathbf{D}_q^{\text{Ar}^{(1)}} \mathbf{D}_{-q}^{\text{Ar}^{(2)}}, \quad (25)$$

где  $\mathbf{D}_q^{\text{Ar}^{(k)}}$  – сферические компоненты дипольного момента атома  $\text{Ar}^{(k)}$ . Дальнодействующие части  $U_{i0}^{(d-d)}(R)$  и  $U_{i1}^{(d-d)}(R)$  потенциальных кривых  $U_{i0}(R)$  и  $U_{i1}(R)$  имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} U_{i0}^{(d-d)}(R) &= \langle 0_+^+ | \mathbf{V}_{d-d} | 0_+^+ \rangle = \\ &= -\frac{2}{3R^3} \langle i | |\mathbf{D}| | f \rangle^2 = \frac{C_{i0}^{(d-d)}}{R^3}, \end{aligned} \quad (26)$$

$$U_{i1}^{(d-d)}(R) = \langle 1_u | \mathbf{V}_{d-d} | 1_u \rangle = \frac{1}{3R^3} \langle i | |\mathbf{D}| | f \rangle^2 = \frac{C_{i1}^{(d-d)}}{R^3}. \quad (27)$$

Подстановка приведенного выше значения  $\langle i | |\mathbf{D}| | f \rangle^2$  дает, что

$$C_{i0}^{(d-d)} = -0.16 \text{ а.е. и } C_{i1}^{(d-d)} = 0.08 \text{ а.е.} \quad (28)$$

При получении выражений (26) и (27) использовались теорема Вигнера–Экарта и определения приведенных матричных элементов в соответствии с изложенным в [10]. Согласно [41], потенциальная кривая  $U_f(R)$  основного электронного состояния квазимолекулы  $\text{Ag}_2$  при больших межъядерных расстояниях имеет вид

$$U_f(R) = -C_{f,6} R^{-6}, \quad (29)$$

где  $C_{f,6} = 64.3 \text{ а.е.}$

### 3.2. Лоренцевский центр контура спектральной линии излучения $\text{Ag}({}^3P_1) \rightarrow \text{Ag}({}^1S_0)$ в собственном газе

Согласно изложенному в книге [10], лоренцевский центр контура спектральной линии излучения полностью определяется полушириной  $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T)$  и имеет вид

$$F_{if,L}(\omega, T) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T)}{\omega^2 + \left(\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T)\right)^2}, \quad (30)$$

где  $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T) = Q_{if}(0, T)$  дается формулой (5), в которую входят статистические веса  $G(i0 \rightarrow f)$  и  $G(i1 \rightarrow f)$ , определяемые формулой (7). Поскольку в конечном основном состоянии  ${}^1S_0$  атома  $\text{Ag}$  квантовое число полного электронного углового момента  $j_f = 0$ , а в начальном верхнем состоянии  ${}^3P_1$  квантовое число  $j_i = 1$ , то в соответствии с правилами отбора для дипольного излучения  $N(i \rightarrow f) = 3$ .

При взаимодействии двух атомов  $\text{Ag}$  в основном состоянии формируется единственное основное  $0_g^+$ -состояние квазимолекулы  $\text{Ag}_2$ . При взаимодействии атома  $\text{Ag}$  в основном состоянии с  $j_f = 0$  с атомом  $\text{Ag}$  в возбужденном состоянии с  $j_i = 1$  формируются невырожденное  $0_u^+$ -состояние и двукратно вырожденное  $1_u$ -состояние квазимолекулы  $\text{Ag}_2$  (см. (23) и (24)), из которых разрешен дипольный переход в основное  $0_g^+$ -состояние. Соответственно,  $N(i0 \rightarrow f) = 1$ ,  $N(i1 \rightarrow f) = 2$ , и поэтому, согласно (7), имеем

$$G(i0 \rightarrow f) = 1/3, \quad G(i1 \rightarrow f) = 2/3. \quad (31)$$

Принимая во внимание (5) и (31), для  $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T)$  получим следующее выражение:

$$\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}(T) = n_{\text{Ag}} \left( \frac{1}{3} K_{i0 \rightarrow f}(0, T) + \frac{2}{3} K_{i1 \rightarrow f}(0, T) \right). \quad (32)$$

Сравнение (30) с (4) показывает, что лоренцевский вид контура излучения является приближением в некоторой небольшой области  $\delta\omega_L$  значений  $\omega$ , где  $Q_{if}(\omega, T) \approx Q_{if}(0, T)$ . Очевидно, что в этой области энергия  $\hbar\omega$ , которая передается между электронными и ядерными степенями свободы, должна быть достаточно мала. Для того чтобы оценить  $\delta\omega_L$ , удобно перейти к полуклассическому описанию неупругого столкновения, описываемого двухуровневой моделью (8), (9), (14) и (15). В монографии [32] приведены подробности вывода уравнений неупругого рассеяния в полуклассическом приближении, в котором относительное движение атомов описывается единой классической траекторией в поле некоторого среднего потенциала  $U_0(R)$ . Отметим, что в теории атомных столкновений показано (см. [31, 32]), что процессы с малой передачей энергии между электронными и ядерными степенями свободы определяются большими прицельными параметрами  $b$ . Это означает, что  $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$  и  $K_{i1 \rightarrow f}(\omega, T)$  определяются потенциалами  $U_{i0}(R)$ ,  $U_{i1}(R)$  и  $U_f(R)$  при больших  $R$ . В такой ситуации выполняются следующие условия применимости полуклассического приближения:



1) движение в поле обоих потенциалов,  $U_{i\alpha}(R)$  и  $U_f(R)$ , квазиклассично везде, кроме хорошо локализованных областей вблизи точек поворота;

2) траектории относительного движения в поле обоих потенциалов различаются мало. Это позволяет ввести единую классическую траекторию относительного движения для обоих потенциалов в классически разрешенной области в поле некоего среднего потенциала  $U_0(R)$ ;

3) вклад областей вблизи точек поворота в определяющие недиагональные элементы матрицы рассеяния  $S_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)$  интегралы (см. (16)) несуществен.

При выполнении вышеприведенных условий

$$|S_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)| = \left| \int_0^\infty \frac{\sqrt{2}\Delta U_{i\alpha, f}[R(t, b, e_i)]}{\hbar} \cos[\omega t - \eta_{i\alpha, f}(t)] dt \right|, \quad (33)$$

где фаза

$$\eta_{i\alpha, f}(t, b, e_i) = \int_0^t \frac{\Delta U_{i\alpha, f}[R(t', b, e_i)]}{\hbar} dt'. \quad (34)$$

В выражениях (33) и (34) начало отсчета времени  $t$  отвечает началу радиального движения с энергией  $e_i$  и прицельным параметром  $b$  в поле  $U_0(R)$  в точке поворота.

Учитывая, что

$$\frac{\Delta U_{i\alpha, f}[R(t', b, e_i)]}{\hbar} dt' = d\eta_{i\alpha, f}, \quad (35)$$

в простейшем случае, при  $\omega = 0$ , получаем

$$|S_{i\alpha \rightarrow f}(b, 0, e_i)| = \sqrt{2} |\sin \eta_{i\alpha, f}(\infty, b, e_i)|. \quad (36)$$

С учетом выражений (6) и (14), константы скорости уширения даются выражением

$$K_{i\alpha \rightarrow f}(0, T) = 2 \langle u \rangle \int_0^\infty \frac{e_i de_i}{(k_B T)^2} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \int_0^\infty 2\pi b db \sin^2 \eta_{i\alpha, f}(\infty, b, e_i). \quad (37)$$

Оценки показывают, что в рассматриваемой задаче при температурах не ниже комнатной можно положить  $U_0(R) = 0$  и считать единую траекторию относительного движения прямолинейной, т.е.

$$R_{str}(t, b, e_i) = \left( b^2 + \frac{2e_i}{\mu} t^2 \right)^{1/2}. \quad (38)$$

В качестве потенциалов  $U_{i\alpha}(R)$  в (33) следует использовать потенциалы (26) и (27), обусловленные диполь-дипольным взаимодействием, а в качестве  $U_f(R)$  – дисперсионное взаимодействие. Простая оценка относительной роли этих взаи-

модействий получается в терминах радиусов Вайскопфа [10]:

$$R_{3W, i\alpha} = \left( \frac{2|C_{il}^{(d-d)}|}{\hbar \langle w \rangle} \right)^{1/2}, \quad (39)$$

$$R_{6W, f} = \left( \frac{3\pi C_{f,6}}{8\hbar \langle w \rangle} \right)^{1/5} \quad (40)$$

для диполь-дипольного и дисперсионного взаимодействий соответственно. Эти радиусы определяют порядок величины сечений. Оказывается, что для приведенных выше значений  $C_{i\alpha}^{(d-d)}$  и  $C_{f,6}$  выполняется неравенство  $R_{3W, i\alpha} > R_{6W, f}$ . Поэтому вкладом дисперсионного взаимодействия при расчете  $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}$  можно пренебречь. Вопрос соотношения вкладов диполь-дипольного и дисперсионного взаимодействий в  $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}$  в случае уширения спектральных линий в собственном газе количественно исследовался в работе [42], где было показано, что при не слишком высоких температурах дисперсионным взаимодействием действительно можно пренебречь.

Расчеты по формулам (5), (26), (27), (32)–(34), (37), (38) показывают, что при  $\Delta U_{i\alpha, f}(R) \propto \frac{1}{R^3}$  величина  $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}$  не зависит от  $T$ , и дают для нее выражение

$$\Delta\omega_{1/2}^{(imp)} = \frac{\pi^2}{3\hbar} \left( |C_{i0}^{(d-d)}| + 2|C_{il}^{(d-d)}| \right) n_{Ar} = \Gamma n_{Ar}. \quad (41)$$

Подстановка приведенных выше значений  $C_{i0}^{(d-d)}$  и  $C_{il}^{(d-d)}$  дает  $\Gamma = 3.4 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^3$ .

Оценим теперь область  $\delta\omega_L$ , в которой применима формула (30). Оценка основывается на том факте, что функция  $|S_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)|$ , определенная в (33), является интегралом суммы произведений гладких функций времени

$$\frac{\Delta U_{i\alpha, f}[R(t, b, e_i)]}{\sqrt{2}\hbar} \exp[\mp i\eta_{i\alpha, f}(t)]$$

на осциллирующие функции  $\exp(\mp i\omega t)$ . Поэтому поведение  $|S_{i\alpha \rightarrow f}(b, \omega, e_i)|$  как функции  $\omega$  определяется параметром Месса [32]:

$$\xi(\omega, b, e_i) = |\omega \tau(b, e_i)|, \quad (42)$$

где  $\tau(b, e_i)$  – характерное время изменения функции

$$\frac{\Delta U_{i\alpha, f}[R(t, b, e_i)]}{\sqrt{2}\hbar} \exp[\mp i\eta_{i\alpha, f}(t)].$$

Для оценки  $\xi(\omega, b, e_i)$  в термических условиях естественно взять  $\tau(b, e_i) = R_{3W, i\alpha} / \langle w \rangle$ .

Лоренцевский центр контура отвечает достаточно малым значениям  $|\omega|$ , при которых

$$\xi(\omega, b_{cr}, k_B T) < 1. \quad (43)$$

Соответственно, формула (30) применима при

$$|\omega| < \langle w \rangle / R_{3W, i\alpha}. \quad (44)$$

Подстановка в выражение (42) приведенных выше значений  $C_{i0}^{(d-d)}$ ,  $C_{i1}^{(d-d)}$  и характерных значений температуры газа показывает, что  $|\omega|$  принимает значение в несколько  $\text{см}^{-1}$ . При этом в области частот, где допустимо описание контура линии формулой (30), сосредоточено более половины полного излучения.

### 3.3. Дальние крылья контура спектральной линии излучения $\text{Ag}(^3P_1) \rightarrow \text{Ag}(^1S_0)$ в собственном газе

Из приведенных выше оценок следует, что уже при  $|\omega|$ , превышающем  $10 \text{ см}^{-1}$ , формула (30) неприменима для описания контура рассматриваемой спектральной линии. При этом в довольно широкой области роста  $|\omega|$  основной вклад в константу скорости уширения вносят достаточно большие прицельные параметры (и, соответственно, межъядерные расстояния), при которых потенциалы  $U_{i0}(R) \propto \frac{1}{R^3}$  и  $U_{i1}(R) \propto \frac{1}{R^3}$ . В этой области значений  $|\omega|$  ЕФКТ дает аналитическое описание как квазистатического (статистического) крыла линии [10, 17, 23], так и антистатического крыла [17, 23]. Однако рассматриваемая здесь линия излучения Ag обладает очень высокой интенсивностью. Поэтому в плазмохимических системах высокого давления ( $p_{\text{Ag}} \geq 1 \text{ атм}$ ) крылья этой линии вносят заметный вклад в непрерывный спектр излучения системы даже при очень больших значениях  $|\omega|$ . Экспериментальное исследование далеких крыльев спектральных линий весьма затруднительно. В то же время информация о них представляет большой интерес при моделировании мощных непрерывных источников света, в которых используется поддерживаемая лазером плазма инертных газов [43, 44].

#### 3.3.1. Метод модифицированного волнового числа для крыльев контура линии излучения

Рассмотренный выше лоренцевский центр контура спектральной линии полностью определяется его полушириной  $\Delta\omega_{1/2}^{(imp)}$  (см. (30)). Во всех практически интересных ситуациях  $\hbar\Delta\omega_{1/2}^{(imp)} \ll k_B T$ . Поэтому он определяется большими межъядерными расстояниями, и при расчете можно считать, что относительное движение атомов происходит по единой классической прямолинейной траектории (см. (38)). Для дальних крыльев спек-

тральной линии  $\hbar|\omega| \geq k_B T$ . Как показано в теории атомных столкновений [31, 32], неадиабатические переходы при таких дефектах резонанса определяются межъядерными расстояниями  $R$  порядка атомного радиуса. В этом случае потенциальные кривые  $U_{i\alpha}(R)$  и  $U_f(R)$  различаются сильно, поэтому при рассмотрении относительного движения атомов в поле этих потенциалов, вообще говоря, необходимо учитывать квантовые эффекты.

Указанные обстоятельства усложняют расчет крыльев спектральных линий. Однако при межъядерных расстояниях порядка атомных размеров центробежный потенциал  $e_i b^2 / R^2$  зависит от  $R$  гораздо слабее, чем  $U_{i\alpha}(R)$ ,  $U_f(R)$  и  $V_{i\alpha, f}(R)$ . В работе [45] было предложено учесть это обстоятельство, заменив центробежный потенциал на постоянную величину  $e_i b^2 / R_0^2$ , где  $R_0$  — некоторое среднее межъядерное расстояние, отвечающее максимуму неадиабатической связи. Для достаточно сильно зависящих от  $R$  взаимодействий результат расчета слабо зависит от  $R_0$ . Конкретный пример такого выбора будет приведен ниже, а подробное обсуждение приближения модифицированного волнового числа (МВЧ) можно найти в монографии [46].

После указанной выше замены уравнения рассеяния принимают вид уравнений (8) и (9) с  $\ell = b = 0$  и модифицированной кинетической энергией

$$e_i \rightarrow e_{Ri} = e_i \left( 1 - \frac{b^2}{R_0^2} \right). \quad (45)$$

Аналогичная замена проводится в асимптотических выражениях (18) и (19) для волновых функций с  $\ell = b = 0$  непрерывного спектра, входящих в выражение (16) для недиагонального элемента амплитуды рассеяния. Соответственно, в приближении МВЧ вероятность перехода имеет вид

$$P_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}) = \left| S_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}) \right|^2, \quad (46)$$

где

$$S_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}) = S_{i\alpha \rightarrow f}(0, \omega, e_{Ri}). \quad (47)$$

В приближении МВЧ интегрирование по  $b$  в выражении для сечения уширения фактически проводится по  $e_{Ri}$ . Поэтому для интегрирования по  $b$  (см. обсуждение после формулы (20)) проведем замену переменной интегрирования, воспользовавшись выражением (45). Тогда

$$2b db = - \frac{R_0^2}{e_i} de_{Ri}. \quad (48)$$

Если  $U_{i\alpha}(R_0) < 0$ , то при квазиклассических условиях

$$\left[ \frac{2}{\mu} (e_i + |U_{i\alpha}(R_0)|) - \frac{e_i b^2}{R_0^2} \right]^{1/2}$$

— мнимая величина при  $b^2 > R_0^2 e_i + |U_{i\alpha}(R_0)|/e_i$ . Соответственно,  $P_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}) = 0$  при  $e_{Ri} < -|U_{i\alpha}(R_0)|$  и верхний предел  $R_0 [e_i + |U_{i\alpha}(R_0)|/e_i]^{1/2}$  интегрирования по  $b$  соответствует нижнему пределу интегрирования по  $e_{Ri}$ , равному  $-|U_{i\alpha}(R_0)|$ . Нижний предел интегрирования по  $b$ , равный нулю, отвечает верхнему пределу интегрирования по  $e_{Ri}$ , равному  $e_i$ . Принимая во внимание все вышесказанное, для сечения уширения приходим к выражению

$$\sigma_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}) = \frac{\pi R_0^2}{e_i} \mathbb{Z}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i), \quad (49)$$

где

$$\mathbb{Z}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i) = \int_{-|U_{i\alpha}(R_0)|}^{e_i} P_{\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri}). \quad (50)$$

Подставляя (49) и (50) в (6) и проводя интегрирование по частям, для константы скорости уширения получаем

$$\begin{aligned} K_{i\alpha \rightarrow f,-}^{\text{МВЧ}}(\omega, T) &= \\ &= \frac{\langle w \rangle \pi R_0^2}{k_B T} \mathbb{Z}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, 0) + \langle w \rangle \pi R_0^2 \langle P_{i\alpha \rightarrow f,-}^{\text{МВЧ}} \rangle(\omega, T). \end{aligned} \quad (51)$$

Здесь

$$\langle P_{i\alpha \rightarrow f,-}^{\text{МВЧ}} \rangle(\omega, T) = \int_0^\infty P_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_i) \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \frac{de_i}{k_B T} \quad (52)$$

— усредненная по одномерному максвелловскому распределению вероятность перехода  $i\alpha \rightarrow f$  при столкновении с  $b = 0$ .

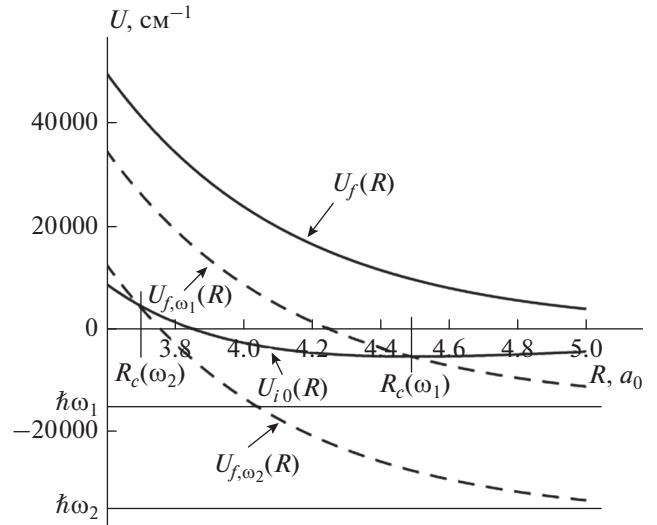
Если  $U_{i\alpha}(R_0) > 0$ , то аналогичное предыдущему рассмотрению дает, что соответствующая константа скорости уширения имеет вид

$$K_{i\alpha \rightarrow f,+}^{\text{МВЧ}}(\omega, T) = \langle w \rangle \pi R_0^2 \langle P_{i\alpha \rightarrow f,+}^{\text{МВЧ}} \rangle(\omega, T), \quad (53)$$

где

$$\begin{aligned} \langle P_{i\alpha \rightarrow f,+}^{\text{МВЧ}} \rangle(\omega, T) &= \\ &= \int_{U_{i\alpha}(R_0)}^\infty P_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_i) \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \frac{de_i}{k_B T}. \end{aligned} \quad (54)$$

В качестве важного примера использования МВЧ рассмотрим ситуацию, когда  $U_{i\alpha}(R)$  и  $U_{f,\omega}(R)$



**Рис. 4.** Адиабатические потенциальные кривые квазимолекулы Ag–Ag: сплошные линии отвечают потенциальным кривым  $U_f(R)$  и  $U_{i0}(R)$  основного и возбужденного  $0_u^+(^3P_1)$  состояний (см. (3)); штриховые линии – сдвинутым потенциальным кривым основного состояния  $U_{f,\omega}(R)$ , определяемым в (13). Вертикальными линиями отмечены межъядерные расстояния  $R_c(\omega)$ , соответствующие точкам пересечения кривых  $U_{i0}(R)$  и  $U_{f,\omega}(R)$ .

пересекаются при некотором межъядерном расстоянии  $R_c(\omega)$  (см. рис. 4). Такая ситуация имеет место, например, при столкновениях  $\text{Ag}(^3P_1)$  и  $\text{Ag}(^1S_0)$ , когда формируется оптически активное состояние  $|0_u^+\rangle$ , обладающее глубокой потенциальной ямой на соответствующей кривой  $U_{i0}(R)$  (см. рис. 2), которая пересекается с потенциальными кривыми  $U_{f,\omega}(R)$ . В этом случае вероятности перехода определяются небольшой областью изменения  $R$  в окрестности  $R_c(\omega)$ . Поэтому может быть использовано приближение МВЧ, а входящий в него параметр  $R_0$  отождествлен с  $R_c(\omega)$ .

Проблема неадиабатического перехода между молекулярными состояниями, которым отвечают пересекающиеся потенциальные кривые, и ее обобщения подробно обсуждаются в работах [31, 32]. В рассматриваемом здесь случае для расчета вероятности перехода (46) может быть использована полуклассическая модель Ландау, предполагающая слабую связь между состояниями, отвечающими пересекающимся потенциальным кривым [47]. В модели Ландау явное выражение  $P_{i\alpha \rightarrow f}^{\text{Л}}(\omega, e_{Ri})$  для этой вероятности имеет следующий вид:

$$P_{i\alpha \rightarrow f}^{\Pi}(\omega, e_{Ri}) = \bar{\mathcal{U}}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega) \begin{cases} \frac{\Theta(e_{Ri} - U_{i\alpha}[R_c(\omega)])}{\{e_{Ri} - U_{i\alpha}[R_c(\omega)]\}^{1/2}}, & U_{i\alpha}[R_c(\omega)] > 0, \\ \frac{1}{\{e_{Ri} + |U_{i\alpha}[R_c(\omega)]|\}^{1/2}}, & U_{i\alpha}[R_c(\omega)] < 0. \end{cases} \quad (55)$$

Здесь

$$\bar{\mathcal{U}}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega) = \frac{2\pi\sqrt{2\mu}V_{i\alpha,f}[R_c(\omega)]^2}{\hbar\Delta F_{i\alpha,f}[R_c(\omega)]}, \quad (56)$$

$$\Delta F_{i\alpha,f}(R) = \frac{d\Delta U_{i\alpha,f}(R)}{dR}. \quad (57)$$

Соответствующая константа скорости уширения записывается как

$$K_{i\alpha \rightarrow f}^{\Pi}(\omega, T) = \langle w \rangle \pi R_c(\omega)^2 \langle P_{i\alpha \rightarrow f}^{\Pi} \rangle(\omega, T), \quad (58)$$

где

$$\langle P_{i\alpha \rightarrow f}^{\Pi} \rangle(\omega, T) = \frac{\bar{\mathcal{U}}_{i\alpha \rightarrow f}(\omega)}{\sqrt{k_B T}} \times \begin{cases} \sqrt{\pi} \exp\left\{-\frac{U_{i\alpha}[R_c(\omega)]}{k_B T}\right\}, & U_{i\alpha}[R_c(\omega)] > 0, \\ 2 \left\{ \frac{|U_{i\alpha}[R_c(\omega)]|}{k_B T} \right\}^{1/2} + \sqrt{\pi} \exp\left\{\frac{U_{i\alpha}[R_c(\omega)]}{k_B T}\right\} \times \\ \times \operatorname{erfc}\left\{ \left[ \frac{|U_{i\alpha}[R_c(\omega)]|}{k_B T} \right]^{1/2} \right\}, & U_{i\alpha}[R_c(\omega)] < 0. \end{cases} \quad (59)$$

### 3.3.2. Красное крыло контура спектральной линии излучения $\text{Ag}(^3P_1) \rightarrow \text{Ag}(^1S_0)$ в собственном газе

Энергетическая схема формирования красного крыла контура линии излучения представлена на рис. 1а. Частота излучения в красном крыле,  $\Omega_r$ , ниже, чем частота  $\omega_{if}$  атомного радиационного перехода. Однако радиационный переход  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  может произойти только во время столкновения атомов  $\text{Ag}(^3P_1)$  и  $\text{Ag}(^1S_0)$ , когда в поле потенциала  $U_{i\alpha}(R)$  ( $\alpha = 0, 1$ ) часть энергии возбуждения атома уносится излучаемым фотоном. При этом энергия  $\hbar|\omega|$  в случае  $\omega < 0$  переходит в энергию относительного движения тяжелых атомов Ag. В рамках описанной выше двухуровневой модели (см. (8)–(20)) сечения уширения  $\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i)$  равны сечениям неадиабатического перехода  $|i\alpha\rangle \rightarrow |f\rangle$ . Вероятности таких переходов, константы скорости уширения  $K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega)$  и крыло контура линии перехода  $F_{if}(\omega)$  сильно зависят от поведения  $U_{f,\omega}(R)$  и  $U_{i\alpha}(R)$ .

Две принципиально различные ситуации имеют место в случаях состояний квазимолекулы  $0_u(^3P_1)$  и  $1_u(^3P_1)$ . Из рис. 4 видно, что в случае  $0_u(^3P_1)$  потенциальные кривые  $U_{i0}(R)$  и  $U_{f,\omega}(R)$  пересекаются на расстояниях  $R_c(\omega)$ . Поэтому неадиабатический переход  $|i0\rangle \rightarrow |f\rangle$  при прохождении расстояния  $R_c(\omega)$  во время относительного движения ядер сопровождается достаточно малой передачей энергии. Соответственно, вероятность такого перехода высока [31, 32]. Как следует из рис. 4, такие пересечения имеют место в широком интервале изменения  $\omega$ . Поэтому константы скорости уширения  $K_{i0 \rightarrow f}(\omega)$  довольно велики и медленно меняются на этом интервале.

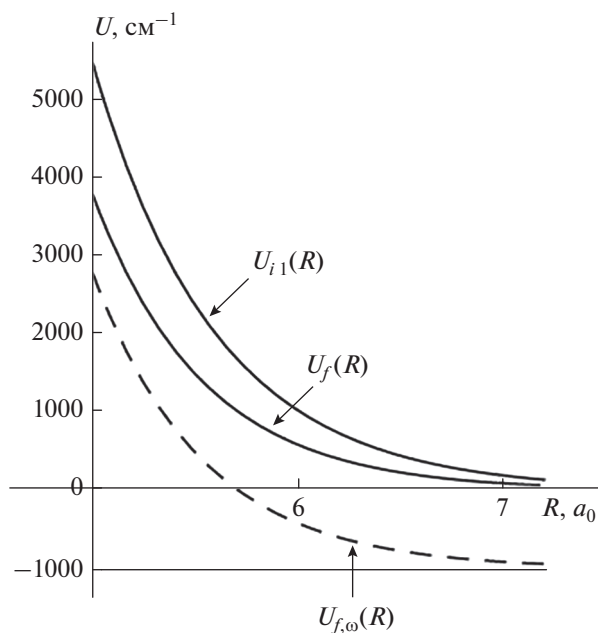
Совершенно иная ситуация имеет место в случае состояния  $1_u(^3P_1)$  квазимолекулы Ag–Ag (см. рис. 5). Здесь потенциальные кривые  $U_{i1}(R)$  и  $U_{f,\omega}(R)$  не пересекаются, и переходы между электронными состояниями сопровождаются большим обменом энергией между быстрыми (электроны) и медленными (ядра) степенями свободы при всех  $R$ . В теории атомных столкновений показано [31, 32], что здесь вероятности электронных переходов малы при всех значениях  $\omega < 0$ , поэтому  $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$  всегда существенно меньше, чем  $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$ .

Для подтверждения этого качественного заключения были проведены численные расчеты  $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$  методом МВЧ с использованием формул (6), (14)–(16). При этом при расчете  $P_{i1 \rightarrow f}^{\text{МВЧ}}(\omega, e_{Ri})$  по формулам (15)–(20) использовалось равномерное квазиклассическое приближение [48, 49]. Поскольку  $U_{i1}(R)$  и  $U_f(R)$  хорошо аппроксимируются экспонентами в широком интервале изменения  $R$ , это приближение дает практически точное аналитическое выражение для волновых функций  $\varphi_{i\alpha}(e_{Ri}, 0, R)$  и  $\varphi_f[e_f(e_{Ri}, \omega), 0, R]$ .

В связи со сказанным выше при детальных расчетах был учтен только вклад  $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$  в красное крыло контура спектральной линии  $F_{if,rw}(\omega, T)$ . Метод расчета константы скорости неадиабатического перехода между пересекающимися потенциальными кривыми описан формулами (55)–(59). Из теории следует, что в присутствии пересечений потенциальных кривых полная вероятность неадиабатических переходов  $P_{i0 \rightarrow f}(b, \omega, e_i)$  определяется вкладом этих пересечений.

Положение точки пересечения  $R_c(\omega)$  является корнем уравнения

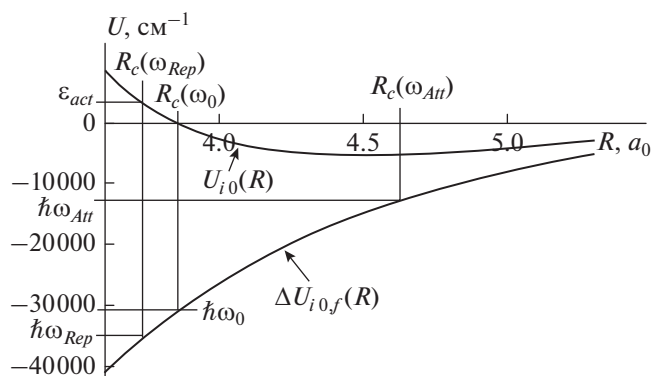
$$\Delta U_{i0,f}(R) = \hbar\omega \quad (60)$$



**Рис. 5.** Адиабатические потенциальные кривые квази-молекулы Ag–Ag: сплошные линии отвечают потенциальным кривым  $U_f(R)$  и  $U_{i1}(R)$  основного и возбужденного  $1_u({}^3P_1)$  состояний; пунктирная линия – сдвинутая потенциальная кривая основного состояния  $U_{f,\omega}(R)$ .

Разностный потенциал  $\Delta U_{i0,f}(R)$  при  $R_c = 2.55a_0$  имеет минимум  $\hbar\omega_c = -87450 \text{ см}^{-1}$ . Это означает, что при  $\omega < \omega_c$  уравнение (44) не имеет действительных корней. В интервале  $0 > \omega > \omega_c$  оно имеет два действительных положительных корня. На рис. 6 показаны три типа таких корней. При  $R = R_c(\omega_0) = 3.86a_0$  ( $\omega_0 = -31372 \text{ см}^{-1}$ )  $U_{i0}(R)$  принимает нулевое значение. Для частот типа  $\omega = \omega_{Rep} < \omega_0$  корни  $R_c(\omega) < R_c(\omega_0)$ . При этом  $U_{i0}[R_c(\omega)] > 0$  и быстро растет с уменьшением частоты  $\omega$ . В этом случае для достижения точки пересечения потенциальных кривых требуется энергия относительного движения атомов  $\epsilon_i \geq U_{i0}(R_c(\omega))$  и при не слишком высоких температурах  $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$  экспоненциально спадает при уменьшении  $\omega$ . Поэтому практический интерес представляют пересечения потенциальных кривых при отрицательных  $\omega$  вплоть до  $\omega_0 - jk_B T/\hbar$  с величиной  $j = 0, 1, 2, 3$ .

Для частот типа  $\omega = \omega_{Att} > \omega_0$  корни  $R_c(\omega) > R_c(\omega_0)$  и  $U_{i0}[R_c(\omega)] < 0$ . В этом случае точка пересечения потенциальных кривых достигается при любых  $\epsilon_i$ , и поэтому  $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$  слабо зависят от  $\omega$ . Константы скорости уширения  $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$



**Рис. 6.** Адиабатические потенциальные кривые квази-молекулы Ag–Ag:  $U_{i0}(R)$  соответствует возбужденному состоянию  $0_u^+({}^3P_1)$ ;  $\Delta U_{i0,f}(R)$  – разностный потенциал, рассчитанный по формуле (12).

вычислялись по формулам (55)–(59) с использованием результатов квантовохимических расчетов [39, 40], представленных на рис. 2–4 и 6.

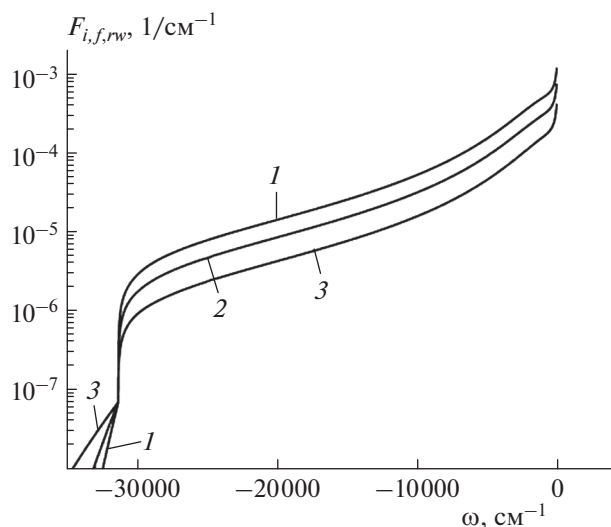
На рис. 7 приведены результаты расчетов для красного крыла контура спектральной линии ( $\omega < 0$ ):

$$F_{i,f,rw}(\omega, T) = \frac{1}{3} \frac{n_{Ag} K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)}{\pi \omega^2}, \quad (61)$$

где  $1/3$  – статистический вес перехода  $i0 \rightarrow f$ . В данном случае вкладом перехода  $i1 \rightarrow f$  можно пренебречь. Видно, что поведение  $F_{i,f,rw}(\omega, T)$  соответствует приведенным выше качественным соображениям. При  $\omega > \omega_0$  красное крыло контура спектральной линии  $F_{i,f,rw}(\omega, T)$  медленно убывает с уменьшением  $\omega$  (неэкспоненциально). При  $\omega = \omega_0$  красное крыло  $F_{i,f,rw}(\omega, T)$  меняется на экспоненциально убывающее.

### 3.3.3. Голубое крыло контура спектральной линии излучения $Ar({}^3P_1) \rightarrow Ar({}^1S_0)$ в собственном газе

Энергетическая схема формирования голубого крыла контура линии излучения показана на рис. 1б. Частота излучения  $\Omega$ , в голубом крыле выше, чем частота  $\omega_f$  атомного радиационного перехода ( $\omega > 0$ ), однако, как и в случае красного крыла, радиационный переход  ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$  происходит только во время столкновения атомов  $Ar({}^3P_1)$  и  $Ar({}^1S_0)$ . В этом случае недостающая энергия  $\hbar\omega$  ( $\omega > 0$ ) для излучения фотона с энергией  $\hbar\Omega$ , берется из энергии относительного движения тяжелых атомов Ag. При этом в рамках описанной выше двухуровневой модели (см. (8)–(20)) сече-

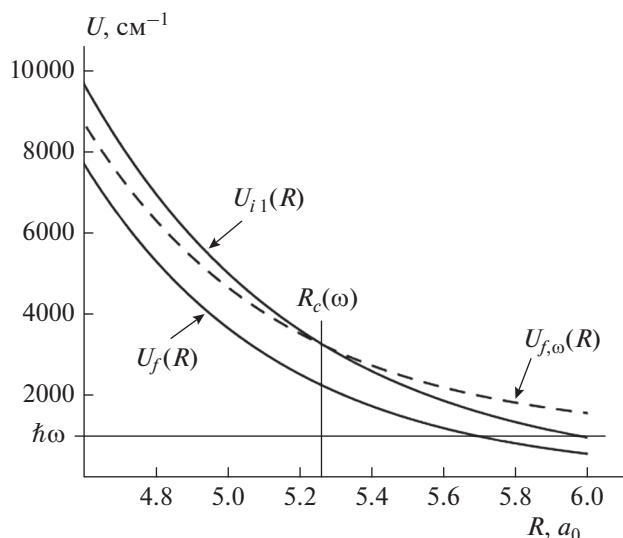


**Рис. 7.** Зависимости красного крыла контура спектральной линии излучения  $F_{i,f,rw}(\omega, T)$  квазимолекулы Ag–Ag, рассчитанные по формулам (37), (55)–(59), (61) для различных значений температуры  $T$ : кривая 1 –  $T = 600$  К; 2 – 1000 К; 3 – 2000 К. Расчет проводился при концентрации аргона  $n_{\text{Ar}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

ния уширения  $\sigma_{i\alpha \rightarrow f}(\omega, e_i)$  равны сечениям неадиабатического перехода  $|i\alpha\rangle \rightarrow |f\rangle$ . Вероятности таких переходов, константы скорости уширения  $K_{i\alpha \rightarrow f}(\omega)$  и крыло контура линии излучения  $F_{i,f,rw}(\omega, T)$  сильно зависят от поведения потенциальных кривых  $U_{f,\omega}(R)$  и  $U_{i\alpha}(R)$ .

Аналогично случаю красного крыла принципиально различные ситуации имеют место для состояний квазимолекулы  $0_u^+(^3P_1)$  и  $1_u(^3P_1)$ . Из рис. 8 видно, что в случае возбужденного состояния  $1_u(^3P_1)$  квазимолекулы потенциальные кривые  $U_{i1}(R)$  и  $U_{f,\omega}(R)$  пересекаются в точке  $R_c(\omega)$ . Переход между ними при прохождении точки  $R_c$  во время относительного движения ядер сопровождается малой передачей энергии. Соответственно, вероятность такого перехода высока.

В случае возбужденного состояния  $0_u^+(^3P_1)$  квазимолекулы потенциальные кривые  $U_{i0}(R)$  и  $U_{f,\omega}(R)$  не пересекаются (см. рис. 9) и переходы между электронными состояниями сопровождаются передачей большой порции энергии между быстрыми (электроны) и медленными (ядра) степенями свободы при всех  $R$ . В такой ситуации вероятности электронных переходов малы при всех  $\omega > 0$ , и поэтому константа скорости  $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$  всегда существенно больше, чем  $K_{i0 \rightarrow f}(\omega, T)$ . Это под-



**Рис. 8.** Адиабатические потенциальные кривые квазимолекулы Ag–Ag: сплошные линии отвечают потенциальным кривым  $U_f(R)$  и  $U_{i1}(R)$  основного и возбужденного  $1_u(^3P_1)$  состояний; штриховая линия – сдвинутая потенциальная кривая основного состояния  $U_{f,\omega}(R)$ . Вертикальной линией отмечено межъядерное расстояние  $R_c(\omega)$ , соответствующее точке пересечения кривых  $U_{i1}(R)$  и  $U_{f,\omega}(R)$ .

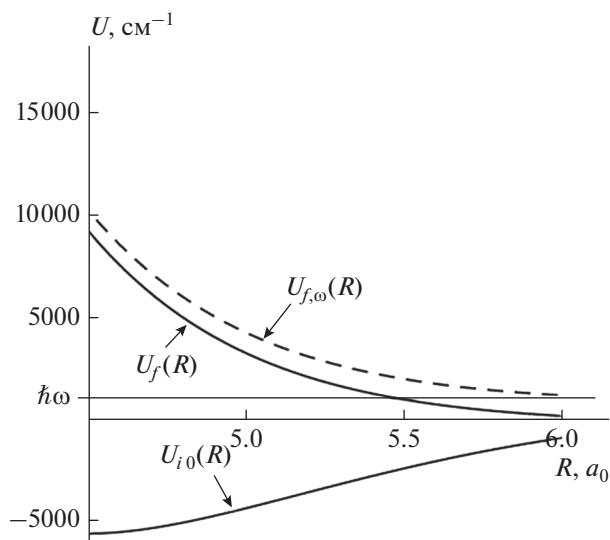
тверждается конкретными численными расчетами с использованием метода МВЧ, поэтому всюду ниже рассматривается только вклад  $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$  в голубое крыло контура линии излучения  $F_{i,f,bw}(\omega, T)$ .

Разностный потенциал  $\Delta U_{i1,f}(R)$  имеет максимум  $\hbar\omega_c = 2462 \text{ см}^{-1}$  при  $R_c = 4.13a_0$ . Следует подчеркнуть, что в этом случае  $U_{i1}[R_c(\omega)] > 0$  и константа скорости  $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$  начинает заметно уменьшаться на интервале  $\omega$  от 100 до 2400  $\text{см}^{-1}$ . С ростом  $\omega$  при  $\omega > \omega_c$  потенциальные кривые квазимолекулы  $U_{i1}(R)$  и  $U_{f,\omega}(R)$  не пересекаются, и падение  $K_{i1 \rightarrow f}(\omega)$  становится резким. На рис. 10 представлены результаты расчетов голубого крыла контура линии

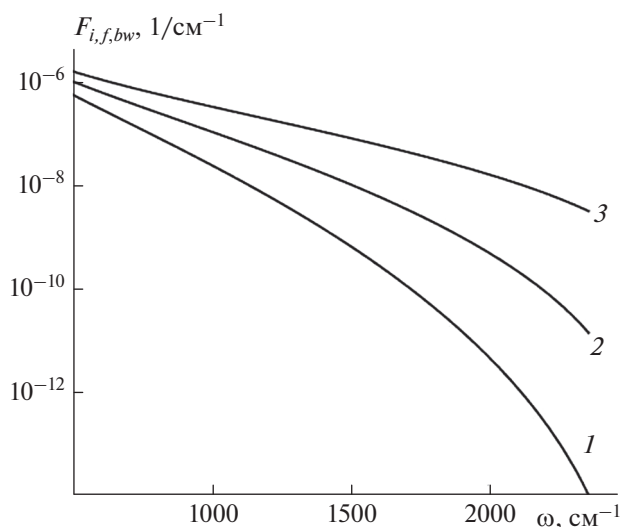
$$F_{i,f,bw}(\omega, T) = \frac{2}{3} \frac{n_{\text{Ar}} K_{i1 \rightarrow f}(\omega, T)}{\pi \omega^2}, \quad (62)$$

где  $2/3$  – статистический вес перехода  $i1 \rightarrow f$ . Сравнение с зависимостью  $F_{i,f,rw}(\omega, T)$ , приведенной на рис. 7, показывает, что голубое крыло имеет заметную величину в гораздо более узком интервале изменения  $|\omega|$ , чем красное.





**Рис. 9.** Адиабатические потенциальные кривые квазимолекулы Ag–Ag: сплошные линии отвечают потенциальным кривым  $U_f(R)$  и  $U_{i0}(R)$  основного и возбужденного  $0_u^+(^3P_1)$  состояний; штриховая линия – сдвинутая потенциальная кривая основного состояния  $U_{f,\omega}(R)$ .



**Рис. 10.** Зависимости голубого крыла контура спектральной линии излучения  $F_{i,f,bw}(\omega, T)$  квазимолекулы Ag–Ag, рассчитанные по формулам (55)–(59), (62) для различных значений температуры  $T$ : кривая 1 –  $T = 600$  К; 2 – 1000 К; 3 – 2000 К. Расчет проводился при концентрации аргона  $n_{Ar} = 10^{20}$  см $^{-3}$ .

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложена формулировка единой франк-кондоновской теории уширения спектральных линий в газах в терминах тео-

рии медленных атомных столкновений, которая оказывается достаточно эффективной при качественном анализе механизмов уширения и построения соответствующих простых динамических моделей. В первую очередь это относится к центру и крыльям контура спектральной линии. Так, в случае крыльев, которые определяются межъядерными расстояниями порядка характерных размеров атомов, предложен простой и эффективный метод модифицированного волнового числа. Работа метода продемонстрирована на примере расчета красного и голубого крыльев контура линии излучения  $Ar(^3P_1) \rightarrow Ar(^1S_0)$  возбужденных атомов аргона в собственном газе.

Тем не менее до сих пор имеются проблемы с развитием простых количественных методов расчета частей контура линии между центром и крыльями контура. Отсутствуют достаточно надежные простые подходы к оценке влияния столкновительных неадиабатических эффектов на уширение спектральных линий. Такие эффекты являются существенными в случае столкновения атомов с незаполненными внешними электронными оболочками.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер темы 122040500060-4).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родионов А.И., Родионов И.Д., Родионова И.П. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 61; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21100113>
2. Harde H. // Intern. J. Atmos. Sci. 2013. V. 2013. P. 1; <https://doi.org/10.1155/2013/503727>
3. Chu H., Liu F., Zhou H. // Intern. J. Heat Mass Transf. 2011. V. 54. № 21–22. P. 4736; <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.06.002>
4. Голубков Г.В., Шапочкин М.Б. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 19; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19070033>
5. Yang S., Nagaraja S., Sun W. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 43. 433001; <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa87ee>
6. Левашов В.Ю., Козлов П.В., Быкова Н.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 16; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2101009X>
7. Забелинский И.Е., Козлов П.В., Акимов Ю.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2111011X>
8. Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21120104>
9. Deminsky M., Adamson S., Chernysheva I. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. № 20. 205202; <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/20/205202>

10. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963.
11. *Schuller F., Behmenburg W.* // Phys. Rep. 1974. V. 12. № 4. P. 273;  
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(74\)90018-0](https://doi.org/10.1016/0370-1573(74)90018-0)
12. *Ben-Reuven A.* // Adv. Chem. Phys. 1975. V. 33. P. 235;  
<https://doi.org/10.1002/9780470142523.ch5>
13. *Lewis E.L.* // Phys. Rep. 1980. V. 58. № 1. P. 1;  
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(80\)90056-3](https://doi.org/10.1016/0370-1573(80)90056-3)
14. *Peach G.* // Adv. Phys. 1981. V. 30. № 3. P. 367;  
<https://doi.org/10.1080/00018738100101467>
15. *Allard N., Kielkopf J.* // Rev. Mod. Phys. 1982. V. 54. № 4. P. 1103;  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.54.1103>
16. *Sando K.M., Chu S.I.* // Adv. At. Mol. Phys. 1989. V. 25. P. 133;  
[https://doi.org/10.1016/S0065-2199\(08\)60085-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2199(08)60085-8)
17. *Szudy J., Baylis W.E.* // Phys. Rep. 1996. V. 266. № 3–4. P. 127;  
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(95\)00054-2](https://doi.org/10.1016/0370-1573(95)00054-2)
18. *Jabłoński A.* // Phys. Rev. 1945. V. 68. № 3–4. P. 78;  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.68.78>
19. *Jabłoński A.* // Phys. Rev. 1946. V. 69. № 1–2. P. 31;  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.31>
20. *Baranger M.* // Phys. Rev. 1958. V. 111. № 2. P. 481;  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.111.481>
21. *Baranger M.* // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 3. P. 855;  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.855>
22. *Royer A.* // Can. J. Phys. 1974. V. 52. № 18. P. 1816;  
<https://doi.org/10.1139/p74-238>
23. *Szudy J., Baylis W.E.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 1975. V. 15. № 7–8. P. 641;  
[https://doi.org/10.1016/0022-4073\(75\)90032-1](https://doi.org/10.1016/0022-4073(75)90032-1)
24. *Szudy J.* // Acta Phys. Pol. A. 1978. V. 54. № 6. P. 841.
25. *Herman P.S., Sando K.M.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 3. P. 1153;  
<https://doi.org/10.1063/1.435804>
26. *Fano U.* // Phys. Rev. 1963. V. 131. № 1. P. 259;  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.259>
27. *Ben-Reuven A., Mukamel S.* // J. Phys. A: Math. Gen. 1975. V. 8. № 8. P. 1313;  
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/8/8/016>
28. *Rabin Y., Mukamel S.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1980. V. 13. № 11. P. L331;  
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/13/11/002>
29. *Demura A.V., Umanskii S.Y., Scherbinin A.V. et al.* // Intern. Rev. At. Mol. Phys. 2011. V. 2. № 2. P. 109.
30. *Demura A.V., Umanskii S.Y., Scherbinin A.V. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 397. № 1. 012033;  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/397/1/012033>
31. *Никитин Е.Е., Уманский С.Я.* Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях. М.: Атомиздат, 1979.
32. *Nikitin E.E., Umanskii S.Y.* Theory of slow atomic collisions / Eds. Goldanskii V.I., Gomer R., Schäfer F.P., Toennies J.P. Berlin, Heidelberg: Springer, 1984;  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-82045-8>
33. *Lewis E.L., Harris M., Alford W.J. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1983. V. 16. № 4. P. 553;  
<https://doi.org/10.1088/0022-3700/16/4/009>
34. *Julienne P.S.* // Spectral line shapes. V. 2. Berlin, New York: Walter de Gruyter & Co., 1983. P. 770.
35. *Julienne P.S., Mies F.H.* // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. № 2. P. 831;  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.30.831>
36. *Julienne P.S., Mies F.H.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. № 5. P. 3792;  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.34.3792>
37. *Mies F.H., Smith A.L.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 3. P. 994;  
<https://doi.org/10.1063/1.1727717>
38. *Sansonetti J.E., Martin W.C.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 4. P. 1559;  
<https://doi.org/10.1063/1.1800011>
39. *Granovsky A.A.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. № 21. 214113;  
<https://doi.org/10.1063/1.3596699>
40. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347;  
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
41. *Tang K.T., Toennies J.P.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 11. P. 4976;  
<https://doi.org/10.1063/1.1543944>
42. *Lewis E.L.* // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 92. № 3. P. 817;  
<https://doi.org/10.1088/0370-1328/92/3/334>
43. *Laporte P., Damany N., Damany H.* // Opt. Lett. 1987. V. 12. № 12. P. 987;  
<https://doi.org/10.1364/OL.12.000987>
44. *Hu Y., Wang X., Zuo D.* // Vacuum. 2022. V. 203. 111229;  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111229>
45. *Takayanagi K.* // Prog. Theor. Phys. 1952. V. 8. № 1. P. 111;  
<https://doi.org/10.1143/ptp/8.1.111>
46. *Никитин Е.Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
47. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики: Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Физматлит, 2004.
48. *Langer R.E.* // Phys. Rev. 1937. V. 51. № 8. P. 669;  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.669>
49. *Найфэ А.Х.* Методы возмущений. М.: Мир, 1976.