

УДК 535.8

Алгебраическая аппроксимация контура спектральных линий с учетом сильных и слабых по скоростям столкновений

В.П. Кочанов*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 5.02.2015 г.

Получена алгебраическая аппроксимация контура спектральных линий, при выводе которого одновременно учтены столкновения с рассеянием на большие и малые углы. В области практически значимых параметров отклонения приближенного контура от точного расчетного не превышают десятой доли процента. Показано, что слабые столкновения с рассеянием на классические малые углы уменьшают эффект столкновительного сужения линий, за счет чего контур линии становится более плоским по сравнению с контуром в модели сильных по скоростям столкновений. Относительная разность максимальных амплитуд этих контуров может достигать 15%, что приводит к необходимости учета слабых столкновений наряду с сильными столкновениями в количественной обработке спектров высокого разрешения в условиях неоднородного уширения линий.

Ключевые слова: контур линии, слабые столкновения, сильные столкновения, аппроксимация; line profile, weak collisions, strong collisions, approximation.

В количественной спектроскопии молекулярных газов обработка экспериментальных спектров проводится с использованием тех или иных моделей контура спектральных линий [1, 2]. В массовой обработке спектров, проводимой с целью заполнения банков спектральных данных, идентификации спектров и апробации теории молекулярной спектроскопии, а также в расчетах пропускания излучения атмосферой, как правило, применяются наиболее простые модели, в частности контур Фойгта [3]. Это объясняется тем, что для данных приложений теории контура в основном требуется воспроизведение спектров при различных давлениях уширяющих газов с использованием лишь основных параметров – положений центров и интенсивностей линий. Немаловажен и тот аспект, что простые модели позволяют сократить время обработки больших интервалов спектра, содержащих сотни и тысячи линий.

Вместе с тем точность современных методов регистрации спектров позволяет выявлять заметные отклонения формы линий, задаваемой простыми моделями контура, от формы, регистрируемой в экспериментах. Это приводит к значительным систематическим погрешностям восстанавливаемых из спектров параметров, которые могут составлять десятки процентов в типичном случае перекрывающихся линий [4]. Несоответствие формы линий, определяемой простыми моделями, эксперименту объясняется тем, что в этих моделях не учтен ряд физических механизмов формирования контура.

Так, в модели, приводящей к контуру Фойгта, принимаются во внимание только ударное и доплеровское уширения линии. В модели сильных по скоростям столкновений [5, 6] дополнительно учтено столкновительное сужение линий Дике [7], что дает более острый и лучше соответствующий эксперименту контур по сравнению с контуром Фойгта. Соответственно, в этой модели появляется новый параметр, ответственный за сужение, – частота упругих столкновений с изменением скорости на величину порядка среднетепловой скорости молекулы, поглощающей излучение. Не проводя обсуждения других механизмов формирования контура (см., например, [2, 8]), остановимся на столкновительном сужении, поскольку предметом данной статьи является его детализация. А именно: рассматривается более общая модель, в которой наряду с сильными столкновениями учитываются также и слабые столкновения с рассеянием на малые углы $< 0,3$ рад.

Согласно расчетам [9, 10] для короткодействующих потенциалов межмолекулярного взаимодействия (дисперсионного и квадруполь-квадрупольного) слабые столкновения вносят вклад в частоту упругих столкновений с изменением скорости того же порядка величины, что и сильные столкновения. Относительный вклад слабых столкновений в несколько раз возрастает в случае дальнедействующих потенциалов (диполь-дипольного и диполь-квадрупольного). В связи с этим возникает естественный вопрос о систематических погрешностях модели сильных столкновений [5, 6], в которой слабые столкновения не приняты во внимание. Из общих соображе-

* Виктор Павлович Кочанов (koch@iao.ru).

ний можно предположить, что столкновения с рассеянием на предельно малые углы, определяемые дифракцией молекул, не должны сильно сказываться на сужении линий, предсказываемом моделью сильных столкновений. Действительно, такие столкновения не создают заметного сужения, поскольку случайный разброс вектора скорости при столкновениях порядка угла рассеяния, умноженного на среднюю скорость, и усреднение по столкновениям за время поглощения излучения дают лишь малую компенсацию доплеровского уширения линии, в отличие от эффекта сильных столкновений.

В плане математики воздействие слабых столкновений определяется структурой ядра интеграла столкновений, содержащего узкую часть, соответствующую рассеянию на малые углы [11]. Начиная с некоторых давлений, при которых имеет место неоднородное уширение, эта узкая часть срабатывает как дельта-функция, в результате чего под интегралом остается только широкая составляющая ядра, ответственная за сильные столкновения, а интеграл от узкой части ядра (частота слабых столкновений) уменьшает частоту ухода интеграла столкновений, приводя к ее перенормировке [12]. Такая перенормировка, будучи единственным результатом действия рассеяния на дифракционные углы, не меняет порядок образования и величину сужения. В соответствии с данным механизмом модель сильных столкновений не должна иметь значительных систематических погрешностей. Однако ключевым моментом здесь является то, что дополнительно к наиболее узкой дифракционной части с шириной порядка 1% от средней скорости ядро содержит составляющую, обусловленную классическим рассеянием на малые углы [9, 11], ширина которой примерно на порядок больше ширины дифракционной части [9]. Наличие данной составляющей рассеяния на малые углы приводит к заметным отклонениям контура линии от контура в модели сильных столкновений [9, 12]. В основном эти отклонения сводятся к тому, что контур линии с учетом слабых столкновений становится более плоским и близким к контуру Фойгта [9, 10, 12]. Таким образом, умеренно слабые столкновения с рассеянием на классические малые углы уменьшают действие столкновительного сужения Дике, обусловленного сильными столкновениями.

Произведенная в [12] модификация модели контура, заключающаяся в совместном учете сильных и слабых по скоростям столкновений, приводит к дополнительным параметрам контура – частоте слабых столкновений и среднему углу рассеяния на малые углы. Подгонка контура [12] к экспериментальным контурам позволяет определять эти параметры наряду с частотой сильных столкновений и константой уширения при больших давлениях. Тем самым появляется возможность извлечения качественно новой и более полной информации о рассеянии молекул из контура спектральных линий. Целями данной статьи являются разработка алгебраической аппроксимации интегрального представления контура [12], пригодной для сопоставлений

с экспериментами, а также выявление области параметров, при которых отличия данного контура от контура в модели сильных столкновений [5, 6] существенны.

Контур линии $K_{sh}(\Omega)$ с учетом сильных и слабых столкновений вычисляется на основе следующего уравнения для матрицы плотности [12]:

$$\begin{aligned} & [v_{out} - i(\Omega - kv)]R(v) - v_h W(v) \int_{-\infty}^{\infty} R(v_1) dv_1 - \\ & - \frac{v_s}{2\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-|v - v_1|/\Delta] R(v_1) dv_1 = iVnW(v); \quad (1) \\ & W(v) = \frac{1}{\sqrt{\pi\bar{v}}} \exp[-(v/\bar{v})^2], \quad \bar{v} = \sqrt{2k_B T/m}; \\ & V = \frac{dE}{2\hbar}; \quad K_{sh}(\Omega) = \frac{8\pi N d\omega}{cE} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} R(v) dv. \end{aligned}$$

Здесь $R(v)$ – недиагональный матричный элемент матрицы плотности или, с точностью до множителя, поляризация активного перехода; v и v_1 – проекции скорости поглощающей молекулы на волновой вектор после и до столкновения; Ω – отстройка частоты излучения ω от частоты перехода; k – волновое число; v_{out} – частота ухода интеграла столкновений, включающая малую константу радиационного затухания светоиндуцированной поляризации; v_h и v_s – частоты прихода для сильных и слабых столкновений соответственно; Δ – полуширина на высоте $1/e$ части ядра интеграла столкновений, соответствующей слабым столкновениям; V – частота Раби; d – матричный элемент дипольного момента перехода; E – амплитуда электрического поля световой волны; n – равновесная разность заселенностей перехода; $W(v)$ – распределение Максвелла поглощающих молекул по скоростям; k_B – постоянная Больцмана; T – температура газа; m – масса поглощающей молекулы; N – плотность активных молекул; c – скорость света и \hbar – постоянная Планка.

В уравнениях (1) не учтена зависимость констант релаксации от скорости поглощающей молекулы, и поэтому они справедливы в случаях легких возмущающих частиц и/или диполь-дипольного межмолекулярного взаимодействия [13, 14]. Уравнения (1) можно конкретизировать и далее, заменив интегральный член, представляющий действие слабых столкновений, на сумму двух подобных членов, один из которых описывает дифракцию, а другой – классическое рассеяние на малые углы. Однако применение полученного в результате такой замены контура в обработке спектров осложняется большой корреляцией соответствующих параметров, частот и ширин ядер. Поэтому, в соответствии с проведенным во введении качественным обсуждением механизма действия слабых столкновений, целесообразно воспользоваться более простой, приведенной выше формулировкой уравнений (1), считая,

что дифракционное рассеяние привело к переопределению частоты v_{out} , которую нужно трактовать как разность полной частоты ухода и частоты дифракционных столкновений. Соответственно, полуширина ядра Δ в уравнениях (1) преимущественно определяется классическим рассеянием на малые углы $\sim 0,1-0,5$ рад [9].

Решение уравнения (1) с применением преобразования Фурье приводит к следующему выражению для контура линии [12]:

$$K_{sh}(\Omega) = \frac{S}{\sqrt{\pi k \bar{v}}} \operatorname{Re} \left[w_{sh}^{-1}(\Omega) - \sqrt{\pi} v_h / (k \bar{v}) \right]^{-1},$$

$$w_{sh}(\Omega) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp \left[-t^2 - 2 \frac{v_{out} - i\Omega}{k \bar{v}} t + \frac{v_s}{9k \bar{v}} \operatorname{arctg}(29t) \right] dt, \quad (2)$$

$$S = \frac{8\pi^2 N n d^2 \omega}{ch}, \quad \vartheta \equiv \Delta / \bar{v},$$

где S – интенсивность линии; ϑ – средний угол рассеяния на малые углы.

В отсутствие слабых столкновений, когда $v_s = 0$, контур (2) сводится к контуру в модели сильных по скоростям столкновений [5, 6]:

$$K_h(\Omega) = \frac{S}{\sqrt{\pi k \bar{v}}} \operatorname{Re} \left[w^{-1} \left(\frac{\Omega + i v_{out}}{k \bar{v}} \right) - \sqrt{\pi} v_h / (k \bar{v}) \right]^{-1}. \quad (3)$$

Здесь $w(z) = e^{-z^2} \operatorname{erfc}(-iz)$, $\operatorname{erfc}(z)$ – интеграл вероятностей от комплексного аргумента [15].

Подынтегральная функция в выражении для w_{sh} (2) быстро уменьшается с ростом переменной интегрирования t и достигает значения 10^{-4} при $t = t_m = 3,03$ при условии $v_{out} < k \bar{v}$. При этом можно ограничиться линейным разложением $\operatorname{arctg}(x) \approx x$, погрешность которого составляет 1% для значений $\vartheta < \vartheta_m = t_m/2 = 0,087$. Величина ϑ_m задает верхнюю границу малых углов рассеяния, и при $\vartheta < \vartheta_m$ выражение (2) сводится к контуру в модели сильных столкновений (3) с переопределенной частотой $v_{out} \rightarrow v_{out} - v_s$. Дифракционные углы, порядок величины которых можно оценить по формуле [11, 16] $\vartheta_d \sim \lambda / \rho_W \sim 0,005-0,02$ [17], где λ – длина волны де Бройля и ρ_W – радиус Вайскопфа, попадают в этот интервал. Тем самым подтверждается сделанное выше предположение о том, что эффективные параметры ϑ и v_s в формуле (2) соответствуют классическому рассеянию на малые углы, превышающие ϑ_m .

Приближенное вычисление интеграла $w_{sh}(\Omega)$ (2) при произвольных ϑ проведем на основе разбиения всего интервала интегрирования на отрезки, в каждом из которых функция $\operatorname{arctg}(x)$ аппроксимируется квадратичным полиномом

$$\operatorname{arctg}(x) \approx a_n + b_n x + c_n x^2; \quad x = 29t, \quad (4)$$

коэффициенты которого определяются из привязки по началу, середине и концу интервала:

$$a_n = [x_{n-1}^2 \operatorname{arctg}(x_n) + x_n x_{n-1} (\operatorname{arctg}(x_{n-1}) + \operatorname{arctg}(x_n) - 4 \operatorname{arctg}((x_{n-1} + x_n)/2)) + x_n^2 \operatorname{arctg}(x_{n-1})] / (x_{n-1} - x_n)^2,$$

$$b_n = -\frac{1}{(x_{n-1} - x_n)^2} \times$$

$$\times \left(x_{n-1} (\operatorname{arctg}(x_{n-1}) + 3 \operatorname{arctg}(x_n) - 4 \operatorname{arctg}((x_{n-1} + x_n)/2)) + x_n (3 \operatorname{arctg}(x_{n-1}) + \operatorname{arctg}(x_n) - 4 \operatorname{arctg}((x_{n-1} + x_n)/2)) \right), \quad (5)$$

$$c_n = 2 \frac{\operatorname{arctg}(x_{n-1}) + \operatorname{arctg}(x_n) - 2 \operatorname{arctg}((x_{n-1} + x_n)/2)}{(x_{n-1} - x_n)^2},$$

$$n = 1, 2, \dots, m, \quad x_0 = 0.$$

После этого функция $w_{sh}(\Omega)$ (2) представляется в виде

$$w_{sh}(\Omega) \approx \sum_{n=1}^m \frac{1}{q_n} \exp \left(\frac{a_n v_s}{9k \bar{v}} + \frac{\Gamma_n^2}{q_n^2} \right) \times \left[\exp(-T_1^2) w(iT_1) - \exp(-T_2^2) w(iT_2) \right]; \quad (6)$$

$$T_1 = \frac{x_{n-1} q_n}{29} + \frac{\Gamma_n}{q_n}, \quad T_2 = \frac{x_n q_n}{29} + \frac{\Gamma_n}{q_n},$$

$$q_n = \sqrt{1 - 4c_n \vartheta v_s / (k \bar{v})}, \quad \Gamma_n = (v_{out} - b_n v_s - i\Omega) / (k \bar{v}).$$

Формулы (2), (5) и (6) дают алгебраическое представление контура $K_{sh}(\Omega)$ при использовании аппроксимации функции $w(z)$ в виде [18]:

$$w(z) \approx \sum_{l=1}^L \frac{f_l}{g_l + z}, \quad (7)$$

где f_l и g_l – комплексные числа. Наиболее компактный вид формула (7) имеет для $L = 4$:

$$w(z) \approx \frac{0,15269784972008846 - 0,01429059277879871i}{-1,638566939130925 + 1,390393937133246i + z} - \frac{1,022455279362302 + 0,5341298895517378i}{-0,7327122194675937 + 1,4139283787114099i + z} + \frac{0,6543564876039407 + 1,5745917089047585i}{0,10206925308122759 + 1,3554420881163243i + z} + \frac{0,2156138105591975 - 0,46143197880686115i}{1,0446775963500718 + 1,2115613850263882i + z}. \quad (8)$$

Приведем также аналогичную формулу для $L = 7$, которая имеет точность на два-три порядка выше и дает значительно лучшее соответствие с точным выражением для $w(z)$ (3) при больших значениях аргумента $|z| > 100$:

$$\begin{aligned}
& w(z) \approx \\
& \approx -\frac{2,4716319015220216 \cdot 10^{-13} - 8,804489091044301 \cdot 10^{-14}i}{-2,2154700896105983 - 2,2844349622781936i + z} - \\
& \frac{0,03630560994954746 - 0,025152764843380335i}{-2,1654682101954137 + 1,6578932822980335i + z} + \\
& + \frac{0,7694275404442354 - 0,1867246252385384i}{-1,3126424882753753 + 1,6967346379929549i + z} - \\
& - \frac{0,689074968634618 + 1,5615967633418562i}{1,1079487250696116 + 1,693071740014108i + z} + \\
& + \frac{0,24813322508815847 + 0,2832755126942196i}{1,6528792011724145 + 1,9285534109426719i + z} - \\
& - \frac{2,9697200645885657 + 0,8485227669083597i}{-0,55404770211496 + 1,6931953260644057i + z} + \\
& + \frac{2,677537491737319 + 2,852625254090473i}{0,215742056313672 + 1,6646043253590674i + z}.
\end{aligned} \tag{9}$$

Введем следующие параметры контура (2):

$$\Gamma = v_{out} - v_h - v_s, \quad \alpha = v_h/\Gamma, \quad \xi = v_s/v_{out}. \tag{10}$$

Здесь параметр Γ есть столкновительная полуширина линии при больших давлениях уширяющего газа, безразмерный параметр α определяет степень сужения линии за счет сильных столкновений, и безразмерный параметр ξ задает относительный вклад слабых столкновений в формирование линии.

Погрешности аппроксимации на основе формул (2), (5), (6) и (8) при следующем разбиении интервала значений аргумента функции $\arctg(x)$ на отрезки $\{x_{n-1}, x_n\}$:

$$\begin{aligned}
\{x_0, x_1, \dots, x_m\} = \{0; 0,15; 0,3; 0,6; 0,9; 1,3; 1,7; \\
2,2; 3; 4; 6; 9; 14; 22; 36; 70\}; \tag{11} \\
m = 15,
\end{aligned}$$

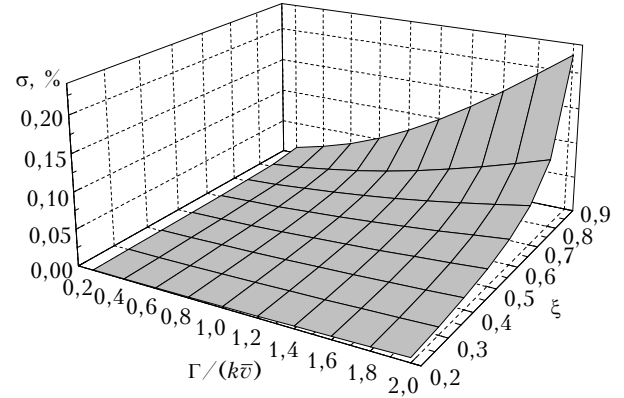
представлены на рис. 1 в зависимости от давления Γ , относительного вклада слабых столкновений ξ и среднего угла рассеяния при слабых столкновениях ϑ для типичного значения параметра сужения $\alpha = 1$. Погрешность определялась по формуле

$$\sigma = \frac{1}{K_{sh}^e(0)} \sqrt{\sum_{j=1}^J [K_{sh}^a(\Omega_j) - K_{sh}^e(\Omega_j)]^2} / (J - 1), \tag{12}$$

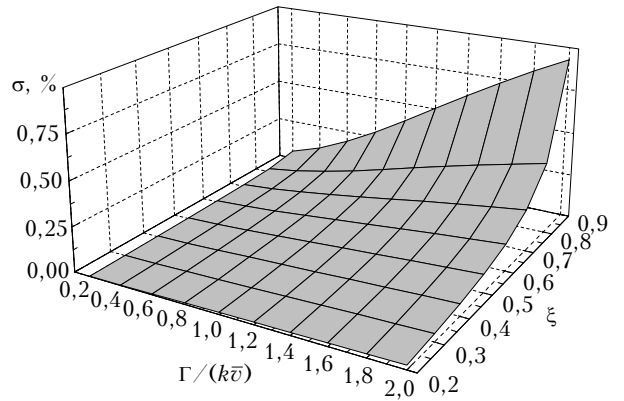
где K_{sh}^a и K_{sh}^e есть приближенное и точное значения контура (2) соответственно, и усреднение по частотам проводилось по десяти точкам в интервале частот, равном четырем полуширинам контура.

Из расчетов, представленных на рис. 1, следует, что погрешность σ увеличивается при возрастании полуширины линии и относительного вклада

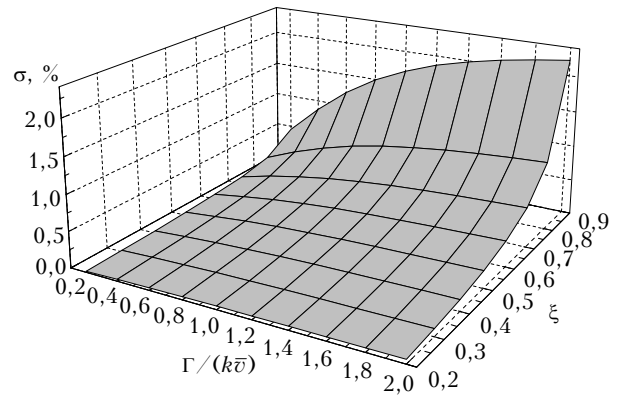
слабых столкновений, а также при уменьшении среднего угла рассеяния ϑ . Отметим, что в области давлений, в которой в наибольшей степени проявляются слабые столкновения ($\Gamma < k\bar{v}$), погрешность σ составляет сотые доли процента, что вполне достаточно для количественной обработки спектров.



a



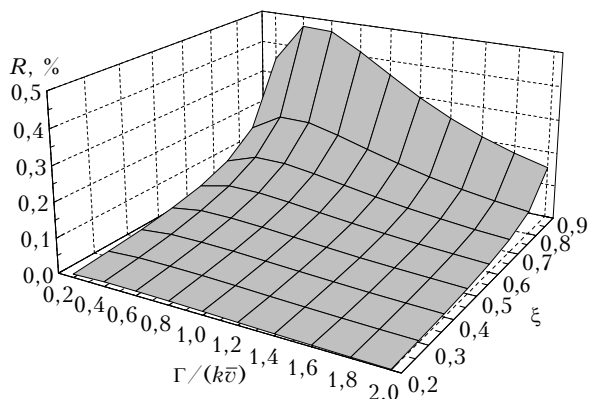
б



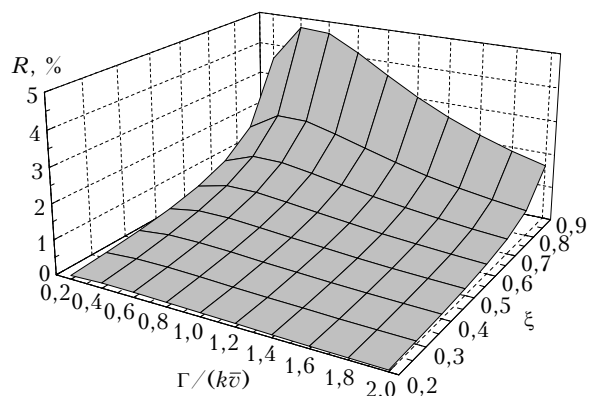
в

Рис. 1. Относительное среднее квадратичное отклонение σ аппроксимации контура (2) от его точного расчетного значения как функция параметров Γ и ξ для $\alpha = 1$ и $\vartheta = 0,3$ (a), 0,1 (б) и 0,01 (в)

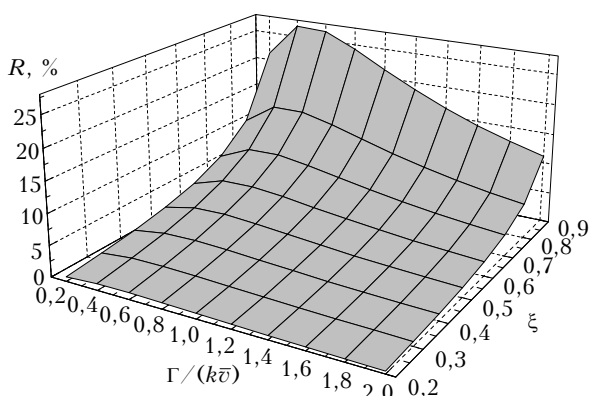
Представление о том, в какой степени слабые столкновения влияют на контур линии, можно составить, сравнивая максимальные амплитуды контуров (2) и (3) при одинаковых параметрах S , Γ и α . Относительная разница амплитуд $R \equiv K_h(0)/K_{sh}^e(0) - 1$ приведена на рис. 2.



а



б



в

Рис. 2. Относительная разница R максимальных амплитуд контуров (3) и (2) как функция давления газа Γ и величины вклада слабых столкновений с рассеянием на классические малые углы в частоту упругих столкновений с изменением скорости ξ при различных средних углах рассеяния при слабых столкновениях $\theta = 0,03$ (а), $0,1$ (б) и $0,3$ (в) и $\alpha = 1$

Из проведенных расчетов следует, что для типичных значений $\Gamma \sim 0,5k\bar{v}$ и $\xi \sim 0,5-0,7$ при малых $\theta = 0,03$, близких к средним углам дифракционного рассеяния, разница амплитуд контуров (2) и (3) невелика, $R \sim 0,2\%$ (рис. 2, а).

В то же время для ожидаемых значений среднего угла рассеяния на классические малые углы $\theta \sim 0,1-0,3$ разница амплитуд существенна и составляет от 2 до 15% (рис. 2, б, в). Таким образом, учет слабых столкновений необходим в количественной обработке экспериментальных контуров.

1. Ciurylo R. Shapes of pressure- and Doppler-broadened spectral lines in the core and near wings // Phys. Rev. A. 1998. V. 58, N 2. P. 1029–1039.
2. Hartmann J.M., Boulet C., Robert D.A., Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications. Amsterdam: Elsevier, 2008. 411 p.
3. Voigt W. Über das Gesetz Intensitätsverteilung innerhalb der Linien eines Gasspektrums. München; Berlin: Sitzber. Bayr Akad., 1912. 603 p.
4. Kochanov V.P. On systematic errors in spectral line parameters retrieved with the Voigt line profile // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113, N 12. P. 1635–1641.
5. Nelkin M., Ghatak A. Simple binary collision model for Van Hove's $G_s(r, t)$ // Phys. Rev. A. 1964. V. 135, N 1. P. A4–A9.
6. Раутиан С.Г., Собельман И.И. Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // Успехи физ. наук. 1966. Т. 90, № 2. С. 209–236.
7. Dicke R.H. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines // Phys. Rev. 1953. V. 89. P. 472–473.
8. Pine A.S. Asymmetries and correlations in speed-dependent Dicke-narrowed line shapes of argon-broadened HF // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1999. V. 62, iss. 4. P. 397–423.
9. Кочанов В.П. Проявления рассеяния молекул на малые углы в контуре спектральных линий // Ж. эксперим. и теор. физ. 2014. Т. 145, N 3. С. 387–404.
10. Kochanov V.P. Combined effect of small- and large-angle scattering collisions on a spectral line shape // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 159. P. 32–38.
11. Раутиан С.Г., Смирнов Г.И., Шалагин А.М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука, 1979. 310 с.
12. Кочанов В.П. Влияние дифракции молекул на столкновительное сужение линий // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 89, № 5. С. 743–748.
13. Kochanov V.P. Line profiles for the description of line mixing, narrowing, and dependence of relaxation constants on speed // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112, N 12. P. 1931–1941.
14. Berman P.R. Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral line profiles // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1972. V. 12, N 9. P. 1331–1342.
15. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. М.: Наука, 1979. 830 с.
16. Кочанов В.П., Раутиан С.Г., Шалагин А.М. Уширение нелинейных резонансов вследствие столкнове-

- ний с изменением скорости // Ж. эксперим. и теор. физ. 1977. Т. 72, № 4. С. 1358–1374.
17. *Кочанов В.П., Лопасов В.П.* Исследование контура линии поглощения молекулярных газов методами лазерной спектроскопии // Спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий / Под ред. Ю.С. Макушкина. Новосибирск: Наука, 1982. С. 142–172.
18. *Кочанов В.П.* Экономичные аппроксимации контуров Фойгта и Раутиана–Собельмана // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 4. С. 275–278.

V.P. Kochanov. Algebraic approximation of the spectral line profile with accounting for strong and weak velocity-changing collisions.

The algebraic approximation of the spectral line profile derived with simultaneous account of small- and large-angle molecular scattering collisions was obtained. Deviations of the approximate line profile from the calculated exact profile do not exceed a tenth of a percent in the range of practically relevant parameters. It was shown that weak collisions with scattering on classical small angles diminish the collision line narrowing, which causes the profile to be flatter than the profile in the strong velocity-changing collisions model. The relative difference of the maximal amplitudes of these profiles can reach 15% that makes the accounting for weak collisions along with strong collisions to be necessary in a quantitative processing of high resolution inhomogeneously broadened spectra.