

В.П. Кочанов

КОНТУР ДУБЛЕТНЫХ ЛИНИЙ, ПОДВЕРЖЕННЫХ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОМУ СУЖЕНИЮ И ИНТЕРФЕРЕНЦИИ

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 28.06.99 г.

В модели сильных по скоростям столкновений получены формулы для контуров дублетных и мультиплетных линий, учитывающие одновременно их столкновительное сужение и интерференцию.

1. Введение

Возросшее за последние годы качество экспериментальных данных по контурам спектральных линий молекулярного поглощения, получаемых в рутинных измерениях средствами лазерной и Фурье-спектроскопии, позволяет детально исследовать столкновительные процессы, влияющие на форму линий. Прямое воздействие столкновений поглощающей излучение молекулы с частицами буферного газа на ширину и сдвиг однородно уширенных линий измеряются к настоящему времени с погрешностью ~ 1% [1, 2]. Для неоднородно уширенных линий при давлениях $\leq 100 \div 200$ торр достигнутая точность экспериментов делает необходимым учет более тонких эффектов, связанных с поступательным движением молекул. К их числу относятся сужение линий Дике [3–5], эффект ветра [6], обусловленный анизотропией возмущения движущейся поглощающей молекулы атомами и молекулами буферного газа, и интерференция (спектральный обмен, кроссрелаксация) в пределах группы перекрывающихся линий [7–10]. Проявления эффекта ветра в контуре линии в виде асимметрии и сдвига, проистекающие вследствие зависимости констант уширения и сдвига от скорости [11–13] и вырождения уровней по проекциям полного углового момента [14], для возмущающих частиц с массой порядка или меньше массы поглощающей молекулы, значительно менее ощутимы, чем регистрируемое в большом числе измерений сужение Дике. Поэтому, ориентируясь на легкие возмущающие газы, в дальнейшем будем считать возмущение изотропным.

Как известно, молекулы различных типов симметрии имеют гипертонкую кластерную структуру уровней. Примеры двукратно вырожденных кластеров представляют собой жесткие асимметричные волчки при больших вращательных квантовых числах, для сферических волчков возможны 4-, 6- и 8-кратно вырожденные кластеры [15]. Расстояния между уровнями в кластере могут варьироваться в широких пределах, в большом числе случаев они не превышают сотых и тысячных долей см^{-1} , что дает мультиплеты в ИК- и видимых спектрах, неразрешимые в пределах доплеровской ширины линии. Вследствие больших вращательных моментов ударные ширины для таких мультиплетов, как правило, малы, что приводит к явно выраженному столкновительному сужению линий.

Для обработки контуров таких линий, очевидно, нельзя применять общепринятые модели сильных

[5, 16, 17] и слабых [4, 5, 17] по скоростям столкновений, пригодные лишь для описания изолированных линий в отсутствие интерференции. Известные выражения для формы интерферирующих дублетных линий [7–9] применимы только в случае лорентцевски уширенных линий и не учитывают сужения Дике. Используемая же в [2] для обработки экспериментов по уширению линий P - и R -ветвей полосы ν_3 CH_4 модель контура, принимающая во внимание одновременно столкновительное сужение и интерференцию линий, справедлива только для малых параметров кроссрелаксации, т.е. для слабо выраженной интерференции. В задачу данной статьи входит вывод формул для контуров близко расположенных перекрывающихся и неразрешимых дублетных и мультиплетных линий, интерферирующих и суженных за счет столкновений, которые применимы для произвольной по величине связи линий.

2. Контур группы перекрывающихся линий

Уравнения для недиагональных элементов матрицы плотности, или (с точностью до множителя) поляризаций переходов, с учетом интерференции и столкновительного сужения группы из M близких или совпадающих по частоте линий в модели сильных по скоростям столкновений и невырожденных состояний в линейном по полю приближении имеют вид [11]:

$$[v_m - i(\Omega_m - kv)]R_m - W(v)[\tilde{v}_m \langle R_m \rangle + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq m}}^M \tilde{v}_{mk} \langle R_k \rangle] = iV_m n_m^0 W(v), \quad (1)$$

$$m = 1 \div M; \quad \langle R_m \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} R_m(v) dv;$$

$$W(v) = \exp[-(v/\bar{v})^2]/(\sqrt{\pi}\bar{v});$$

$$\bar{v} = \sqrt{2k_B T/m_a}; \quad V_m = d_m E/(2\hbar); \quad \Omega_m = \omega - \omega_{0m},$$

где ω и E – частота и напряженность электрического поля световой волны; R_m и d_m – поляризация и матричный элемент дипольного момента m -го перехода; V_m – частоты Раби; Ω_m – отстройки частоты излучения от частот ω_{0m} центров рассматриваемых линий; $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число; v – проекция скорости поглощающей молекулы на вол-

новой вектор; k_B – постоянная Больцмана; T – температура газа; m_a – масса поглощающих молекул; n_m^0 – равновесная разность заселенностей нижнего и верхнего комбинирующих с полем уровней для перехода m . Величина v_m представляет собой сумму константы радиационного затухания и частоты ухода интеграла столкновений для данного перехода (в большинстве случаев для колебательно-вращательных переходов молекул константы радиационного распада уровней пренебрежимо малы). Константы \tilde{v}_m и \tilde{v}_{mk} являются соответственно упругой и неупругой частотами прихода интеграла столкновений, последняя известна также как параметр кроссрелаксации. Отношение $\beta = \tilde{v}_m/(k\bar{v})$ определяет степень столкновительного сужения линий и, наряду с отношением $\alpha = \tilde{v}_m/\gamma_m$, где γ_m – однородная полуширина линии в отсутствие интерференции, называется параметром сужения. Параметр кроссрелаксации \tilde{v}_{mk} есть вероятность в единицу времени переноса поляризации с перехода k на переход m в результате неупругих столкновений, перераспределяющих заселенности в пределах двух групп предполагаемых достаточно близкими уровней, соответствующих нижним и верхним уровням оптических переходов данного мультиплета линий.

Искомой величиной, пропорциональной коэффициенту поглощения, является работа поля, т.е. число актов поглощения в единицу времени из нижних состояний всех взаимодействующих с излучением переходов:

$$P = 2 \operatorname{Re} i \sum_{m=1}^M V_m^* \langle R_m \rangle. \quad (2)$$

Частоты интеграла столкновений v_m , \tilde{v}_m и \tilde{v}_{mk} являются комплексными величинами, мнимая часть которых определяет сдвиг и асимметрию контура линии. Принимая, как уже говорилось во введении, модель изотропного возмущения, будем считать их не зависящими от скорости поглощающих молекул.

Из формул для частот интеграла столкновений, выраженных через амплитуды рассеяния [11], и оптической теоремы рассеяния [18] при идентичном рассеянии молекулы, находящейся в верхнем и нижнем состояниях оптического перехода m , следует, что рассматриваемые частоты действительны и для них выполняются следующие соотношения [11]:

$$v_m - \tilde{v}_m - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq m}}^M \tilde{v}_{mk} = \tilde{v}_{\text{inel}} > 0; \quad (3)$$

$$\tilde{v}_{mk} = \tilde{v}_{km} \exp[(E_k - E_m)/(k_B T)], \quad (4)$$

где E_k , E_m – энергии нижних состояний переходов k и m соответственно, а величина \tilde{v}_{inel} в принятой модели невырожденных состояний представляет собой полусумму скоростей неупругих переходов молекулы из верхнего и нижнего состояний перехода m на все состояния, не входящие в рассматриваемый мультиплет, т.е. является результатом существенно неупругих столкновений. Фактически же, в силу вырождения уровней молекулы по проекциям ее полного углового момента, всегда имеющего место при отсутствии внешних постоянных полей, величина \tilde{v}_{inel} , помимо

вклада неупругих столкновений, содержит также вклад от упругих столкновений, дезориентирующих молекулу. При отсутствии интерференции линий ($\tilde{v}_{mk} = 0$) для изолированного перехода m из (3) следует, что величина \tilde{v}_{inel} равна ударной полуширине линии $\gamma_m = v_m - \tilde{v}_m$. Далее будет показано, что и тогда, когда происходит интерференция, при определенных условиях выражение (3) задает эффективную столкновительную полуширину лорентцевского контура неразрешимой мультиплетной линии при больших давлениях ушибляющего газа.

Для переходов в оптической и ИК-областях спектра равновесная разность заселенностей n_m^0 с хорошей точностью равна невозмущенной полем излучения заселенности нижнего уровня рассматриваемого перехода N_m [15]:

$$N_m = n g_m (2J_m + 1) \exp[-\hbar c E_m / (k_B T)] / Q; \quad (5)$$

$$Q = \sum_k g_k (2J_k + 1) \exp[-\hbar c E_k / (k_B T)],$$

где n – плотность поглощающих молекул; E_m и J_m – энергии и вращательные квантовые числа нижних уровней переходов; g_m – их ядерные статистические веса; \hbar – постоянная Планка; c – скорость света.

Аналитическое решение уравнений (1) возможно получить в общем случае, при произвольных соотношениях параметров v_m , \tilde{v}_m и \tilde{v}_{mk} , произведя интегрирование по скоростям и обращение матриц порядка M . Однако при $M > 2$ оно будет весьма громоздким. Поэтому ограничимся отысканием точного решения уравнения (1) без ограничений на входящие в него параметры для дублетных линий ($M = 2$) и построением модельного аналитического решения для произвольных $M > 2$ в частном случае одинаковых для различных компонентов мультиплета частот ухода и прихода, при сохранении различий между частотами ухода и упругого и неупругого прихода.

3. Контур дублетной линии

Для $M = 2$, используя (1), (2) и совершая замены

$$\begin{aligned} V_i n_i^0 &\rightarrow -S_i / 2\pi, & V_i V_j n_j^0 &\rightarrow -G_{ij} \sqrt{S_i S_j} / 2\pi, \\ V_i V_j n_i^0 &\rightarrow -G_{ji} \sqrt{S_i S_j} / 2\pi, & G_{ij} &\equiv \sqrt{N_j / N_i}, \end{aligned} \quad (6)$$

получаем выражение для коэффициента поглощения дублетной линии

$$k_d(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left\{ S_1 w_1 + S_2 w_2 - [S_1 \tilde{v}_2 + S_2 \tilde{v}_1 - \sqrt{S_1 S_2} (G_{12} \tilde{v}_{12} + G_{21} \tilde{v}_{21})] w_1 w_2 \right\} / \left\{ 1 - \tilde{v}_1 w_1 - \tilde{v}_2 w_2 + (\tilde{v}_1 \tilde{v}_2 - \tilde{v}_{12} \tilde{v}_{21}) w_1 w_2 \right\}; \quad (7)$$

$$w_i \equiv \frac{\sqrt{\pi}}{k\bar{v}} w \left(\frac{\Omega_i + i\nu_i}{k\bar{v}} \right),$$

где $w(z)$ – интеграл вероятности от комплексного аргумента; S_i , $i = 1, 2$ – интенсивности компонентов дублета.

Как правило, для обсуждаемых дублетов разность энергий верхних и нижних уровней много меньше тепловой энергии: $|E_1 - E_2| \ll k_B T$. Также с большой степенью уверенности можно положить константы релаксации для двух комбинирующих переходов равными:

$$v_1 = v_2 \equiv v, \quad \tilde{v}_1 = \tilde{v}_2 \equiv \tilde{v}, \quad \tilde{v}_{12} = \tilde{v}_{21} \equiv \zeta; \quad S_{1,2} \equiv g_{1,2} S. \quad (8)$$

В результате выражение (7) несколько упрощается вследствие уменьшения фигурирующих в нем параметров:

$$k_d(\omega) = \frac{S}{\pi} \operatorname{Re} \frac{g_1 w_1 + g_2 w_2 - (g_1 + g_2) (\tilde{v} - \zeta) w_1 w_2}{1 - \tilde{v}(w_1 + w_2) + (\tilde{v}^2 - \zeta^2) w_1 w_2}. \quad (9)$$

Форма контура (9) при различных значениях параметров сужения $\alpha = \tilde{v}/\gamma$, $\gamma \equiv v - \tilde{v}$ и кроссрелаксации $\xi \equiv \zeta/\gamma$ приведена на рисунке в качестве иллюстрации совместного воздействия на дублетную линию столкновительного сужения и интерференции. Выражение (9) использовалось для обработки экспериментальных контуров разрешимых и неразрешимых дублетов полосы v_2 H₂O в области 5 мкм, полученных с помощью Фурье-спектрометра [19]. В частности, в результате обработки выявлена справедливость предположений (8).

В пределе однородного уширения или для далеких крыльев линии, когда

$$\sqrt{\Omega_{1,2}^2 + v^2} \ll k\bar{v}, \quad (10)$$

воспользовавшись асимптотическим разложением [20]:

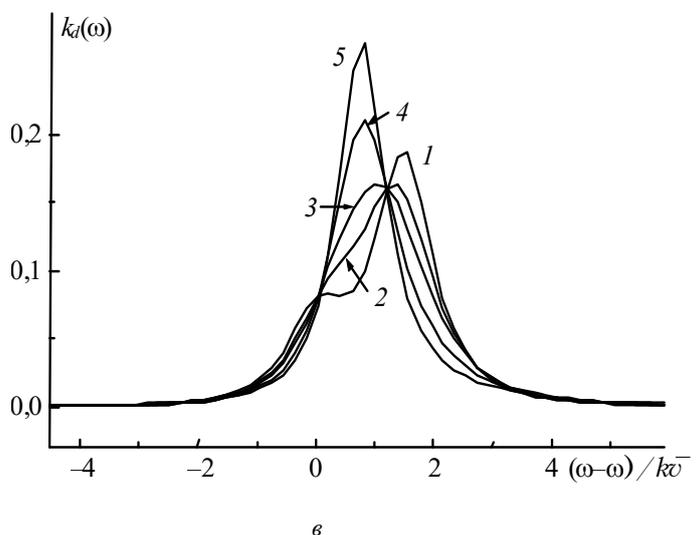
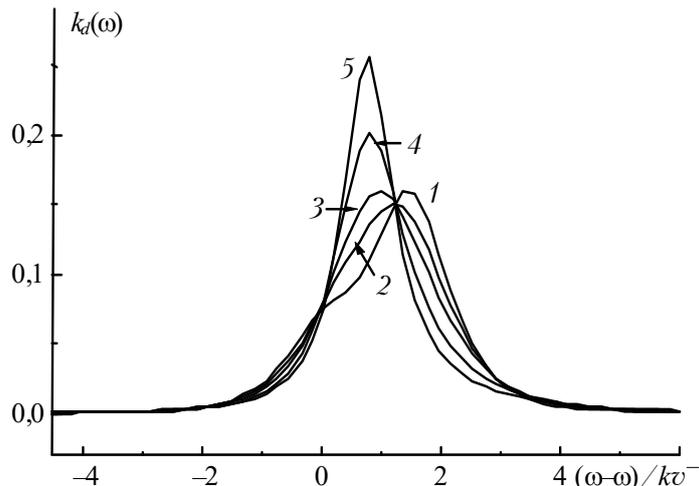
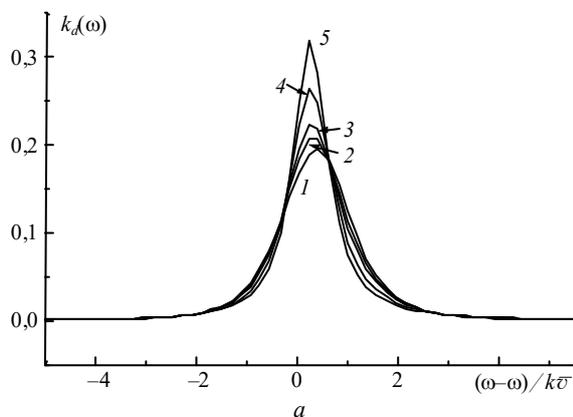
$$w\left(\frac{\Omega_{1,2} + iv}{k\bar{v}}\right) \cong \frac{k\bar{v}}{v - i\Omega_{1,2}} / \sqrt{\pi}, \quad (11)$$

из (9) получаем

$$k_d(\Omega) = \frac{S(\gamma + \zeta)[\gamma^2 - \zeta^2 - \Omega(\Omega + \Delta)] + \gamma(2\Omega + \Delta)(\Omega + \Delta/4)}{\pi [\gamma^2 - \zeta^2 - \Omega(\Omega + \Delta)]^2 + \gamma^2(2\Omega + \Delta)^2} = \quad (12)$$

$$= \frac{S(\gamma - \zeta)}{\pi} \frac{1 + \Delta \frac{(\gamma - 2\zeta)\Omega + \gamma\Delta/2}{2(\gamma - \zeta)[\Omega^2 + (\gamma + \zeta)^2]}}{\Omega^2 + (\gamma - \zeta)^2 + 2\Delta \frac{\Omega(\Omega^2 + \gamma^2 + \zeta^2) + \Delta(\gamma^2 + \Omega^2)/2}{\Omega^2 + (\gamma + \zeta)^2}}; \quad (12a)$$

$$\Delta \equiv |\omega_{01} - \omega_{02}|, \quad \Omega \equiv \Omega_1, \quad \Omega_2 = \Omega - \Delta.$$



Форма контура $k_d(\omega)$ (9) для $\gamma/k\bar{v} = 0,2$; $\alpha = 2$ (а, б) и 5 (в) и $(\omega_{02} - \omega_{01})/k\bar{v} = 0,5$ (а) и 1,5 (б, в); $\zeta/\gamma = 0,1$ (кривые 1), 1 (2), 2 (3), 5 (4) и 10 (5)

Выражение (12) совпадает с известным контуром дублетной линии, испытывающей столкновительный обмен [7–10]. Из (12a) видно, что для неразрешимых дублетов ($\Delta \rightarrow 0$) $k_d(\Omega)$ представляет собой лорентцевский контур, полуширина которого $\tilde{\nu}_{\text{inel}} = \gamma - \zeta$ меньше ударной полуширины линии γ на величину параметра кроссрелаксации ζ .

4. Контур мультиплета

Аналогично выводу выражения для формы дублетной линии в предположении равных констант релаксации для всех переходов, участвующих в поглощении:

$$v_m = v, \quad \tilde{\nu}_m = \tilde{\nu}, \quad \tilde{\nu}_{mk} = \zeta, \quad (13)$$

для контура мультиплета, состоящего из M компонентов, получаем

$$k_{\text{mult}}(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \sum_{m=1}^{M_{LL}} \frac{w_m}{1 - (\tilde{\nu} - z)w_m} \times$$

$$\times \left\{ S_m + z \sum_{m=1}^M \frac{G_{mk} \sqrt{S_m S_k} w_k}{1 - (\tilde{n} - z) w_k} \left[1 - z \sum_{m=1}^M \frac{w_k}{1 - (\tilde{n} - z) w_k} \right] \right\}. \quad (14)$$

Полагая $S_m = g_m S$, формулу (14) можно упростить:

$$= \frac{S}{p} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{m=1}^M \frac{g_m w_m}{1 - (\tilde{n} - z) w_m} \left[1 - z \sum_{m=1}^M \frac{w_k}{1 - (\tilde{n} - z) w_k} \right] \right\}. \quad (15)$$

В пределе больших давлений (15) принимает вид

$$= \frac{S}{p} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{m=1}^M \frac{g_m}{g + z - i W_m} \left[1 - z \sum_{m=1}^M \frac{1}{g + z - i W_k} \right] \right\}. \quad (16)$$

Выражения (15), (16) представляют собой модель, ограниченную прежде всего условием (13), верификация которого возможна на основании сопоставления с экспериментом. Соответственно входящие в них величины v , \tilde{n} и ζ являются эффективными, усредненными по всем компонентам мультиплета параметрами.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-17772).

1. *Nadezhdinskii A.I.* // Spectrochimica Acta. Part A. 1966. V. 52. P. 1041–1060.
2. *Pine A.S.* // JQSRT. 1997. V. 57. N 2. P. 157–176.

V.P. Kochanov. Doublet Line Profiles Undergone to Collisional Narrowing and Interference.

In a hard collision model the formulae for doublet and multiplet line profiles were obtained, which take into account both the collision line narrowing and mixing.

3. *Dicke R.H.* // Phys. Rev. 1953. V. 89. N 2. P. 472–473.
4. *Galatry L.* // Phys. Rev. 1961. V. 122. N 4. P. 1218–1223.
5. *Раутиан С.Г., Соболев И.И.* // УФН. 1966. Т. 90. N 2. С. 209–236.
6. *Ward J., Cooper J., Smith E.W.* // JQSRT. 1974. V. 14. N 7. P. 555–590.
7. *Baranger M.* // Phys. Rev. 1958. V. 111. N 12. P. 492–504.
8. *Kolb A.C., Grim H.* // Phys. Rev. 1958. V. 111. N 2. P. 514–521.
9. *Fano V.* // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 1. P. 259–268.
10. *Бурштейн А.И.* // Лекции по курсу «Квантовая кинетика». Ч. II. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1968. 265 с.
11. *Раутиан С.Г., Смирнов Г.И., Шалагин А.М.* Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука, 1979. 312 с.
12. *Мацкевич В.К.* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. № 3. С. 411–419.
13. *Мацкевич В.К., Евсеев И.В., Ермаченко В.И.* // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. № 1. С. 17–22.
14. *Раутиан С.Г., Рудаевец А.Г., Шалагин А.М.* // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. № 2. С. 545–560.
15. *Жилинский Б.И., Перевалов В.И., Тюттерев В.Г.* Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск: Наука, 1987. 233 с.
16. *Nelkin M., Ghatak A.* // Phys. Rev. 1964. V. 135. N 1A. P. A4–A9.
17. *Раутиан С.Г.* // Труды ФИАН. 1968. Т. 43. С. 3–115.
18. *Ньютон Р.* Теория рассеяния волн и частиц. М.: Мир, 1967. 607 с.
19. *Валента А., Клаво Ш., Кочанов В.П., Савельев В.Н.* // Оптика атмосферы и океана. 1999. Т. 12. № 9. С. 847–853.
20. *Справочник по специальным функциям* / Под ред. М. Абрамовица и И. Стигана. М.: Наука, 1979. 830 с.