

**В.П. Кочанов**

### **ИЗВЛЕЧЕНИЕ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ШИРИНЫ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ В МЕТОДЕ ШИРОКОПОЛОСНОЙ ВНУТРИРЕЗОНАТОРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Развита простая методика обработки интегральных по времени широкополосных спектров линейного по интенсивности излучения внутриврезонаторного поглощения, позволяющая получать значения столкновительных ширин и относительных интенсивностей отдельно расположенных однородно уширенных линий, исходя из двух измеренных на спектрограмме параметров и ширины аппаратной функции классического спектрометра, используемого для регистрации ВРЛ-спектров.

К настоящему времени методом внутриврезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС) измерены центры большого числа линий поглощения различных газов [1, 2], что позволило решить ряд обратных задач молекулярной спектроскопии по определению внутримолекулярных силовых постоянных [3, 4]. Вместе с тем содержащаяся в ВРЛ-спектрах ценная информация о столкновительных ширинах и интенсивностях линий, как правило, не извлекается, поскольку ее получение сопряжено с существенным усложнением обработки спектров [5] либо требует применения тонкой техники эксперимента, позволяющей регистрировать последовательность мгновенных спектров, получаемых в течение длительности импульса генерации лазера [6, 7]. Имеющаяся же методика обработки интегральных по времени спектров [1, 11] развита применительно к относительно узкополосному спектру генерации лазера на рубине, ширина которого лишь в несколько раз превышает ширину исследуемой линии поглощения, и поэтому она также достаточно сложна и включает в себя различные численные методы.

В данной статье предлагается не требующая применения численных методов методика обработки интегральных по времени ВРЛ-спектров, ширина которых много больше ширин отдельно расположенных лорентцевских линий молекулярного поглощения. Методика основана на простых алгебраических формулах, описывающих форму провалов селективного поглощения в спектре генерации, регистрируемом с помощью классического спектрометра, и посредством измерения относительных глубин и ширин провалов позволяет получать относительные интенсивности и однородные (столкновительные) ширины линий поглощения, свободные от влияния аппаратной функции спектрометра.

Основные посылки методики заключаются в следующем.

1. При условии линейности взаимодействия лазерного излучения с селективно поглощающей средой (молекулярным газом при давлениях порядка или больше атмосферного) мощность генерации в области селективного поглощения, отнесенная к мощности на той же частоте  $\omega$  в ее отсутствие, обычно описывается модифицированным законом Бугера:

$$G(\omega, t) \propto \exp[-k(\omega) ct/L], \quad (1)$$

где  $k(\omega)$  – коэффициент поглощения исследуемого газа;  $c$  – скорость света;  $t$  – текущее время с начала генерации;  $e$  и  $L$  – оптические длины поглощающей ячейки и резонатора соответственно. Теоретический расчет величины  $G(\omega, t)$  [8 ÷ 10] приводит к формуле, отличающейся от (1) лишь множителем  $\sqrt{t}$  перед экспонентой, малосущественным с точки зрения определения спектральной зависимости, входящей лишь в показатель экспоненты. Апробация зависимости

(1) в экспериментах [6, 7] показала ее пригодность для количественного описания регистрируемых ВРЛ-спектров.

2. Интегральный по времени спектр  $J(\omega)$  пропорционален интегралу от произведения  $G(\omega, t)$  на фактор, задающий форму импульса генерации. В предельных случаях малой и большой длительности  $\tau_p$  импульсов генерации в сравнении со временем  $\tau_0 \equiv L/[ck(\omega)l]$ , характеризующим величину поглощения, спектр  $J(\omega)$  в результате интегрирования с использованием прямоугольной формы импульсов генерации представляется в виде

$$J_1(\omega) \propto G(\omega, t_{ef}), \quad \tau_p \ll \tau_0, \quad (2a)$$

$$J_2(\omega) \propto [1 - G(\omega, t_{ef})]/k(\omega), \quad \tau_p \gg \tau_0. \quad (2б)$$

Числовые расчеты показывают [11], что приближения (2) вполне пригодны для количественной обработки спектров при использовании непрямоугольных симметричных импульсов с погрешностью  $\leq 6\%$ . В случае непрерывной генерации величину  $\tau_p$  замещает средняя длительность спонтанно возникающих цугов непрерывной генерации в окрестности линии поглощения [9]. Величина  $t_{ef}$  в (2) представляет собой эффективную длительность генерации, имеющую тот же порядок величины, что и  $\tau_p$ , которую при сопоставлениях с экспериментами естественно использовать в качестве подгоночного параметра.

3. Отдельной линии поглощения среды внутри резонатора соответствует провал на фоне широкого спектра генерации (рисунок). Без ограничения общности сплошной спектр генерации можно считать в окрестности линии селективного поглощения постоянным по величине, а его амплитуду принять за единицу. Максимальная величина провала  $I$ , его полуширина на полувысоте  $\delta$  и глубина  $P_2$  на расстоянии  $2\delta$  от центра в развиваемой методике используются для определения истинных параметров коэффициента поглощения  $k(\omega)$ , причем непосредственно измеряемыми величинами являются  $I$  и  $\delta$ .

4. Форму коэффициента поглощения  $k(\omega)$  и аппаратной функции классического спектрометра  $f_a(\omega)$  считаем лорентцевской:

$$k(\omega) = \frac{1}{\pi\gamma} \frac{S}{1 + (\omega/\gamma)^2}, \quad f_a(\omega) = \frac{1}{\pi\gamma_a} \frac{1}{1 + (\omega/\gamma_a)^2}, \quad (3)$$

где  $S$  – сила линии;  $\gamma$  – однородная (столкновительная) полуширина линии на ее полувысоте;  $\gamma_a$  – полуширина на полувысоте аппаратной функции спектрометра.

5. Из формул (1) ÷ (3) видно, что величина отношения

$$\sigma \equiv Sct_{ef}l/(\pi\gamma L) \quad (4)$$

разграничивает случаи (2a) и (2б). А именно: при  $\sigma < 1$  образующиеся в спектре провалы будут неглубокими ( $0 < I < 0,5$ ), а при  $\sigma > 1$  – глубокими ( $0,5 < I < 1$ ). Поэтому целесообразно перейти от двух предельных случаев (2a) и (2б) к единой формуле, аппроксимирующей форму провала  $P(\omega)$  без заметного увеличения погрешности представления во всем диапазоне глубин провалов:

$$P(\omega) = (1 - I) [1 - J_1(\omega)] + I [1 - J_2(\omega)]. \quad (5)$$

6. Регистрация спектра с помощью классического спектрометра приводит к свертке выражений (2a) и (2б) с аппаратной функцией  $f_a(\omega)$  (3):

$$\tilde{J}_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{(x - \omega)^2 + 1} \exp \left[ - \frac{\sigma}{1 + (x/\gamma)^2} \right], \quad \tau_p \ll \tau_0, \quad (6a)$$

$$\tilde{J}_2(\omega) = \frac{1}{\pi\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1 + (x/\gamma)^2}{(x - \omega)^2 + 1} \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{\sigma}{1 + (x/\gamma)^2} \right] \right\}, \quad \tau_p \gg \tau_0. \quad (6б)$$

В формулах (6) и далее все величины с размерностью частоты измеряются в единицах полуширины аппаратной функции спектрометра  $\gamma_a \equiv 1$ . Вследствие очевидного соотношения, следующего из (6а) и (6б):

$$\tilde{J}_2(\omega, \sigma) = \frac{1}{\sigma} \int_{\sigma_0}^{\sigma} \tilde{J}_1(\omega, \sigma_1) d\sigma_1, \quad (7)$$

в дальнейшем достаточно производить вычисления только  $\tilde{J}_1(\omega, \sigma)$ .

Разлагая экспоненту в подынтегральном выражении (6а) в ряд и проводя его почленное интегрирование с помощью теории вычетов, можно получить следующие представления для формы провала  $P_1(\omega) = 1 - \tilde{J}_1(\omega)$ :

$$P_1(\omega) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\sigma)^n}{n!} \sum_{m=1}^n (g\zeta)^m \sum_{l=0}^{\min(m, n-m)} \frac{1}{4^{n-m}} \frac{m+l}{m} \binom{m}{l} \binom{2n-m-l-1}{n-1} (-g)^l, \quad (8)$$

$$P_1(\omega) = - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(g\sigma)^m}{m!} {}_2F_2\left(\frac{m}{2}, \frac{m+1}{2}; m, m+1; -\sigma\right) \sum_{l=\left[\frac{m+1}{2}\right]}^m \frac{1}{4^{m-l}} \frac{m}{l} \binom{l}{m-l} (-\zeta)^l; \quad (9)$$

$$g \equiv \gamma/(1+\gamma), \quad \zeta \equiv 1/\{1 + [\omega/(1+\gamma)]^2\}, \quad m \leq n, \quad n \geq 1,$$

где  $\binom{r}{s}$  – биномиальные коэффициенты;  $[p/q]$  – целая часть дробного числа;  ${}_2F_2$  – гипергеометрическая функция. При выводе формул (8), (9) было использовано следующее соотношение, полученное методом математической индукции:

$$\sum_{l=0}^{\min(m, n-m)} \frac{(-1)^l}{2^{2n-m-l-1}} \binom{2n-m-l-1}{n-1} \sum_{k=0}^{\left[\frac{m-l}{2}\right]} \binom{m+l}{2l+2k} \binom{l+k}{k} = \delta_{m,n}. \quad (10)$$

Для площади  $S_1$  провала  $P_1$  из (8) получаем формулу

$$S_1 = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega P_1(\omega) = \pi \gamma \sigma \Phi\left(\frac{1}{2}, 2; -\sigma\right), \quad (11)$$

где  $\Phi(\dots)$  – вырожденная гипергеометрическая функция.

Выражения для провала  $P_2(\omega) = 1 - \tilde{J}_2(\omega)$ , аналогичные (7), (8), легко получаются из последних путем применения соотношения (7).

Выпишем для справок первые семь членов ряда (8):

$$\begin{aligned} P_1(\omega)/(\sigma Z) = & 1 - \frac{1}{2}\sigma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}g + Z\right) + \frac{1}{6}\sigma^2\left[\frac{3}{8}(1-g)(1+2Z) + Z^2\right] - \frac{1}{24}\sigma^3\left\{(1-g)\left[\frac{5}{16} + \frac{1}{8}(5-g)Z + Z^2\right] + Z^3\right\} + \\ & + \frac{1}{120}\sigma^4\left\{(1-g)\left[\frac{35}{128} + \frac{5}{64}(7-2g)Z + \frac{5}{16}(3-g)Z^2 + \frac{5}{4}Z^3\right] + Z^4\right\} - \\ & - \frac{1}{720}\sigma^5\left\{(1-g)\left[\frac{63}{256} + \frac{21}{128}(3-g)Z + \frac{1}{32}(28-14g+g^2)Z^2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{3}{16}(7-3g)Z^3 + \frac{3}{2}Z^4\right] + Z^5\right\} + \frac{1}{5040}\sigma^6\left\{(1-g)\left[\frac{321}{1024} + \frac{21}{512}(11-4g)Z + \right. \right. \end{aligned}$$

$$+ \frac{7}{128}(15 - 9g + g^2)Z^2 + \frac{7}{64}(6 - g)(2 - g)Z^3 + \frac{7}{8}(2 - g)Z^4 + \frac{7}{4}Z^5 \Big] + Z^6 \Big\}; \quad (12)$$

$$Z \equiv g\zeta.$$

Остаточный член в (12) порядка  $\sigma^7/40320$ . Полагая его равным, например, 0,02, в качестве максимальной величины  $\sigma$ , при которой разложение (12) имеет точность не хуже 2%, получим  $\sigma = 2,6$ , что позволяет описывать провалы  $P_1(\omega)$  с глубинами  $I \leq 0,7$ .

Подставляя (8) и аналогичное выражение для  $P_2(\omega)$  в (5), получим представление формулы провала  $P(\omega)$  в виде ряда

$$P(\omega) = (1 - I)P_1(\omega) + IP_2(\omega) = \sigma Z \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\sigma)^n}{n!} \left(1 + \frac{n}{n+1}I\right) \pi_n(g, Z);$$

$$\pi_n(g, Z) = \sum_{m=1}^n Z^{m-1} \sum_{l=0}^{\min(m, n-m)} b_{nml} (-g)^l; \quad (13)$$

$$b_{nml} = \frac{1}{4^{n-m}} \frac{m+l}{m} \binom{m}{l} \binom{2n-m-l-1}{n-1}.$$

7. Максимальная глубина провала  $I$  и его полуширина  $\delta$  определяются из соотношений:

$$I \equiv P(\omega = 0), \quad P(\omega = \delta) = \frac{1}{2}I, \quad (14)$$

где  $P(\omega)$  задается формулой (13). Ограничившись первыми шестью членами ряда по степеням  $\sigma$  в (13), представим искомые величины  $\sigma$  (4) и  $g$  (9), непосредственно связанные с относительной интенсивностью линии и ее полушириной  $\gamma$ , в виде полиномов шестого порядка по  $I$ . Неизвестные коэффициенты этих полиномов определяются путем подстановки последних в (14), (13), последующего разложения величин  $\zeta(\delta, \gamma)$  в аналогичные полиномы, приведения подобных членов и последовательного решения систем из двух линейных алгебраических уравнений при различных степенях  $I$ . Окончательный результат вычислений есть

$$\sigma = \frac{\delta I}{\delta - 1} \left[ 1 + \frac{2\delta - 1}{2(\delta - 1)} I + \frac{96\delta^2 - 89\delta + 23}{96(\delta - 1)^2} I^2 + \frac{384\delta^3 - 493\delta^2 + 234\delta}{384(\delta - 1)^3} I^3 + \right.$$

$$\left. + \frac{92160\delta^4 - 145011\delta^3 + 93511\delta^2 - 31439\delta + 4879}{92160(\delta - 1)^4} I^4 \right]; \quad (15)$$

$$g = \frac{\gamma}{1 + \gamma} = \frac{1}{\delta} \left[ \delta - 1 - \frac{1}{4}I - \frac{23\delta - 17}{96(\delta - 1)} I^2 - \frac{87\delta^2 - 120\delta + 44}{384(\delta - 1)^2} I^3 - \right.$$

$$\left. - \frac{19576\delta^3 - 37483\delta^2 + 25505\delta - 6119}{92160(\delta - 1)^3} I^4 - \right.$$

$$\left. - \frac{72959\delta^4 - 116592\delta^3 + 25718\delta^2 + 39576\delta - 18055}{368640(\delta - 1)^4} I^5 \right]. \quad (16)$$

С помощью определения  $P_2 \equiv P(\omega = 2\delta)$  и формул (13), (15) и (16) находим с той же точностью:

$$P_2 = \frac{1}{5}I + \frac{7}{25}I^2 + \frac{420\delta^2 - 479\delta + 135}{3000(\delta - 1)^2} I^3 - \frac{3216\delta^3 - 9651\delta^2 + 6886\delta - 3353}{240000(\delta - 1)^3} I^4. \quad (17)$$

8. Порядок обработки спектрограмм типа приведенной на рисунке заключается в следующем:

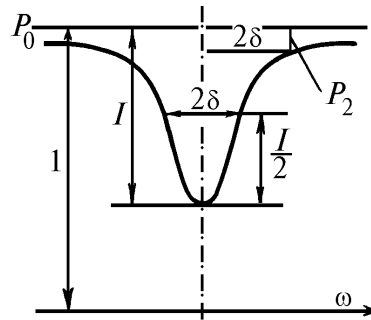
а) с ориентацией на далекие крылья провала  $P(\omega)$  ориентировочно определяется нулевой уровень провала  $P_0 \equiv P(\omega \rightarrow \infty)$ , одновременно являющийся уровнем максимальной мощности  $J_{\max}$  (мощности генерации в отсутствие селективного поглощения);

б) производится нормировка спектра на величину  $J_{\max}$ ;

в) определяется центр провала и измеряются величины  $I$  и  $\delta$ ;

г) вычисляется величина  $P_2 \times J_{\max}$  и откладывается вверх от кривой  $P(\omega)$  на расстоянии  $2\delta$  от центра провала, тем самым определяется уточненное положение нулевого уровня  $P_0$ ;

д) вновь выполняются пп. б ÷ г, и полученные значения  $I$  и  $\delta$  сравниваются с предыдущими. Если их относительная разность не превышает заданного уровня погрешности ( $\sim 1 \div 3\%$ ), то подстановка последних из полученных значений  $I$  и  $\delta$  в формулы (15), (16) и дает искомые величины значения  $\sigma$  и  $\gamma$ .



Провал в линии генерации ВРЛ-спектрометра

Как правило, для достижения уровня точности в несколько процентов достаточно  $1 \div 2$  итераций указанного выше процесса обработки. Данный порядок обработки нетрудно обобщить также на случай, когда фон провала (величина  $J_{\max}$ ) линейно зависит от частоты (длины волны) излучения.

9. В приведенной методике обработки ВРЛ-спектров полуширина  $\gamma_a$  аппаратной функции классического спектрометра считалась известной (и принята за единицу). Одним из удобных способов ее определения могут являться предварительные измерения ширин провалов, соответствующих исследуемым линиям поглощения и записанных при малых давлениях газа, когда имеет место неоднородное уширение, т.е. контур линии доплеровский. Дело в том, что при комнатных температурах доплеровские ширины линий  $k\bar{v}$ , где  $k$  – волновое число,  $\bar{v}$  – наиболее вероятная скорость, для излучения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра имеют величины от  $0,03$  ( $\lambda = 0,35$  мкм) до  $0,006$  см<sup>-1</sup> ( $\lambda = 2$  мкм). В то же время типичные значения полуширин  $\gamma_a$  составляют от нескольких сотых до нескольких десятых см<sup>-1</sup>, что в несколько раз больше доплеровских ширин. Таким образом, величина  $\gamma_a$  может быть определена с достаточной степенью достоверности. Порядок ее определения тот же, что и описанный выше способ нахождения  $\gamma$ , только взамен лорентцевского контура линии используется доплеровский:

$$k(\omega) = S / (\sqrt{\pi} k \bar{v}) \exp [-(\omega / k \bar{v})^2]. \quad (18)$$

В специально проводимых экспериментах по определению  $\gamma_a$  путем выбора давления газа в поглощающей ячейке всегда можно ограничиться малыми глубинами провалов, т.е. случаем  $\tau_p \ll \tau_0$ . Выражение для формы провала при этом будет иметь вид

$$P_1(\omega) = 1 - \frac{\gamma_a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{(x - \omega)^2 + \gamma_a^2} \exp(-\sigma e^{-x^2}); \quad (19)$$

$$\sigma \equiv Sct_{ef} l / (\sqrt{\pi} k \bar{v} L).$$

Произведя разложение экспоненты в (19) в ряд и его почленное интегрирование, получим

$$P_1(\omega, \gamma_a, \sigma) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\sigma)^n}{n!} \operatorname{Re} w \left[ \sqrt{n} (\omega + i\gamma_a) \right];$$

$$w(z) = e^{-z^2} \left[ 1 + \frac{2i}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{t^2} dt \right],$$
(20)

где  $w(z)$  – интеграл вероятности от комплексного аргумента, а  $\operatorname{Re} w(z)$  представляет собой фойгтовский контур.

Хорошей аппроксимацией расчетных зависимостей  $\gamma_a$  от полуширины  $\delta$  контура (20) в области глубин провалов  $I \leq 0,2 \div 0,3$  и полуширин  $\delta \geq 1,5 k\bar{\nu}$  является формула

$$\gamma_a = \sqrt{\delta^{2,01} - 0,638} - 0,234,$$
(21)

в которой величины  $\gamma_a$  и  $\delta$  выражены в единицах  $k\bar{\nu}$ .

Разработанная методика была реализована при обработке эксперимента [12] по измерению столкновительных ширин и относительных интенсивностей линий ВРЛ-поглощения паров воды в атмосферном воздухе в области  $1,12 \div 1,16$  мкм, произведенного с помощью лазера на  $F_2^-$ : LiF-центрах.

В заключение автор выражает благодарность Л.Н. Синице и В.И. Сердюкову за весьма полезные обсуждения методики и совместное проведение ее апробации [12].

1. Лукьяненко С.Ф., Макогон М.М., Синица Л.Н. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия. Основы метода и применения. Новосибирск: Наука, 1985. 121 с.
2. Харрис Т.Д. // Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / Под ред. Д. Клайджера. М: Мир, 1986. С. 412–444.
3. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
4. Вуков А.Д., Макушкин Ю.С., Сердюков В.И. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 105. N 3. P. 397–409.
5. Atmanspacher H., Scheingraber H., Vidal C.R. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. N 1. P. 254–267.
6. Stoeckel F., Melieres M.-A., Chenevier M. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 5. P. 2191–2196.
7. Chenevier M., Melieres M.-A., Stoeckel F. // Optics Commun. 1983. V. 45. N 6. P. 385–391.
8. Баев В.М., Беликова Т.П., Свириденков Э.А., Сучков А.Ф. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. Вып. 1. С. 43–56.
9. Mironenko V.R., Judson V.I. // Optics Commun. 1982. V. 41. N 2. P. 126–130.
10. Айвазян Ю.М., Баев В.М., Иванов В.В., Коваленко С.А., Свириденков Э.А. // Квантовая электроника. 1987. Т. 14. N 2. С. 279–287.
11. Годлевский А.П., Лопасов В.П., Лукьяненко С.Ф. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. N 8. С. 1771–1778.
12. Kochanov V.P., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N. // Opt. Acta. 1985. V. 32. N 9/10. P. 1273–1280.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
30 октября 1995 г.

**Kochanov V.P. Determination of Collision Line Width and Relative Intensity in the Method of Broadband Intracavity Laser Spectroscopy.**

A simple method for processing time-integrated broad spectra of intracavity linear absorption is developed. It allows one to obtain the values of collision widths and relative intensities for separate homogeneously broadened lines starting from two measured parameters of a spectrogram also with the value of a width of an apparatus function of a classical spectrometer used for intracavity laser absorption spectra recording.