

# ПРОЯВЛЕНИЯ РАССЕЯНИЯ МОЛЕКУЛ НА МАЛЫЕ УГЛЫ В КОНТУРЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

*В. П. Кочанов\**

*Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук  
634021, Томск, Россия*

*Томский государственный университет  
634050, Томск, Россия*

Поступила в редакцию 15 июля 2013 г.

На основе квантовомеханического выражения для ядра интеграла столкновений и дисперсионного потенциала межмолекулярных взаимодействий рассчитаны контуры линий, в которых одновременно учтены столкновения с рассеянием на большие и классические малые углы, а также дифракционное рассеяние молекул. В результате сопоставления расчетных контуров с контурами в моделях сильных по скоростям столкновений показано, что непринятие в рассмотрение слабых столкновений приводит к заметно более острой форме линий. В целях количественной обработки спектров проведена параметризация расчетных контуров и получена их алгебраическая аппроксимация.

DOI: 10.7868/S004445101403001X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Извлечение количественной информации из экспериментальных записей контуров спектральных линий проводится на основе различных моделей контура [1, 2]. Впечатляющая точность современных экспериментальных методов спектроскопии, в которых отношение сигнала к шуму достигает  $10^5$  (см., например, [3, 4]), побуждает к разработке моделей контура, более адекватных эксперименту, чем стандартные [2, 5–8]. Во многих работах (см., например, [9, 10]) показано, что применение в обработке простых, но неточных моделей, в частности, контура Фойгта [5], приводит к систематическим ошибкам в интенсивностях, центрах, столкновительных ширинах и сдвигах линий, которые для типичного случая перекрывающихся линий могут составлять десятки процентов. Таким образом, высокая точность эксперимента остается во многом невосстановленной. Усовершенствование моделей заключалось в последовательном учете различных физических факторов, ответственных за формирование контура линии. К основным факторам относятся ударное и доплеровское уширение, учет которых

приводит к контуру Фойгта; столкновительное сужение линий Дике [6, 7, 11]; интерференция линий [12–14]; эффект ветра (зависимость констант столкновительной релаксации от скорости поглощающей молекулы) [8, 15] и совместное действие сильных и слабых по скоростям столкновений [7, 16, 17]<sup>1)</sup>. Из них наиболее обсуждаемым в последние годы является эффект ветра. Наименее изучен последний фактор, интуитивно представляющийся достаточно важным, поскольку сечения столкновений с рассеянием на малые и большие углы являются величинами одного порядка. Имевшие место попытки [16, 17] объединить в одном контуре существующие модели сильных [5, 6] и слабых [20, 21] столкновений не привели к прояснению вопроса об относительном вкладе этих типов столкновений в уширение линий, поскольку обе модели работают сходным образом и при обработке спектров дают близкие результаты [22]. Таким образом, остается неясным, насколько форма линий, определенная с адекватным учетом сильных и слабых столкновений, будет отличаться от контура в стандартной модели сильных столкно-

<sup>1)</sup> Обстоятельные обзоры содержатся, например, в работах [1, 18, 19]. Термины «сильные» и «слабые» столкновения обозначают, что рассеяние молекул при столкновениях происходит соответственно на большие ( $> 0.5$  рад) и значительно меньшие углы ( $< 0.1$ – $0.3$  рад).

\*E-mail: koch@iao.ru

вений. От этого зависит достоверность количественной информации, извлекаемой из спектров с помощью модельных контуров линий.

Решение данного вопроса возможно посредством вывода контура линии из квантовых кинетических уравнений и расчета дифференциальных сечений рассеяния, входящих в интеграл столкновений, исходя из потенциала межмолекулярных взаимодействий. Подобный, не связанный с моделированием подход сложен в реализации и применялся в немногих работах [23–26]. В частности, в работе [24] контур линии определялся на основе квантовомеханического выражения для ядра интеграла столкновений Блэкмура [27] и расчета классического дифференциального сечения [28] для изотропных потенциалов, пропорциональных  $r^{-n}$ ,  $n = 4, 6, 8, 12, \infty$  (модель твердых шаров), где  $r$  — расстояние между партнерами по столкновению. Было показано, что различие контуров, рассчитанных для различных потенциалов, может достигать 20%. Вклад в контур линии классического рассеяния на малые углы в работе [24] не выделялся.

В данной работе для вывода контура изолированной линии используется ядро интеграла столкновений Раутиана–Шалагина [29, 30], полученное на основе строгого квантовомеханического подхода, модели невырожденных состояний и изотропно-дисперсионного потенциала, пропорционального  $r^{-6}$ . Применяется сшивка классического и квантового дифференциальных сечений, что дает более правильное совместное описание рассеяния на большие и малые углы. Для одновременного учета упругих и неупругих столкновений вводится параметр, задающий соотношение их аддитивных вкладов в константу столкновительной релаксации. Цели работы заключаются в выводе контура линии, в котором корректно учтены сильные и слабые столкновения; анализе роли столкновений с рассеянием на большие, дифракционные и классические малые углы; определении систематических погрешностей общепринятой модели сильных по скоростям столкновений и в разработке аналитической аппроксимации контура, пригодной для количественной обработки спектров молекул, взаимодействующих с буферными газами посредством сил Ван-дер-Ваальса.

## 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ И ЯДРА

Стационарные уравнения для матрицы плотности среды в линейном по интенсивности излучения

режиме поглощения в модели невырожденных состояний имеют вид [30]

$$\begin{aligned} & [\nu(v) - i(\Omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v})] R(\mathbf{v}) - \\ & - \int A(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) R(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1 = i \frac{dE}{2\hbar} n(\mathbf{v}), \\ & \nu(v)n(\mathbf{v}) - \\ & - \int A(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)n(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1 = n_0\Gamma(v)W_M(v); \end{aligned} \quad (1)$$

$$W_M(v) = \frac{\exp(-v^2/\bar{v}^2)}{\pi^{3/2}\bar{v}^3}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}.$$

Здесь  $R(\mathbf{v})$  — постоянная составляющая недиагонального элемента матрицы плотности на рассматриваемом переходе  $j \leftrightarrow l$  (с точностью до множителя — поляризация перехода),  $n(\mathbf{v})$  — разность заселенностей уровней перехода,  $n_0$  — равновесная (в отсутствие излучения) разность заселенностей,  $\nu(v)$  — частота ухода интеграла столкновений или вероятность в единицу времени изменения скорости активной молекулы со значения  $v$  на любое другое значение,  $A(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$  — ядро интеграла столкновений, задающее (в лабораторной системе координат) плотность вероятности изменения в единицу времени вектора скорости поглощающей молекулы  $\mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}$  при столкновениях,  $\Omega$  — отстройка частоты монохроматического излучения  $\omega$  от частоты перехода,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор,  $d$  — матричный элемент дипольного момента для данного перехода,  $E$  — напряженность электрического поля световой волны,  $W_M(v)$  — распределение Максвелла поглощающих молекул по скоростям,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $m$  — масса активных молекул,  $T$  — температура газа,  $\Gamma(v)$  — однородная (столкновительная) полуширина линии. Во втором из уравнений (1) константы релаксации уровней и ядро интеграла столкновений положены равными соответствующим константам релаксации и ядру, представленным в первом уравнении (1) для недиагонального элемента матрицы плотности, что является хорошим приближением для вращательных и колебательно-вращательных переходов молекул. Также опущены малые для молекул константы радиационной релаксации.

Контур линии (коэффициент поглощения) определяется из волнового уравнения для медленной амплитуды как

$$K(\Omega) = \frac{8\pi N d\omega}{cE} \operatorname{Im} \int R(\mathbf{v}) d\mathbf{v}, \quad (2)$$

где  $N$  — плотность поглощающих молекул,  $c$  — скорость света.

Частота ухода  $\nu(v)$  и ядро  $A(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$  содержат вклады от упругих и неупругих столкновений. Учет неупругих столкновений при расчете констант релаксации, схема которого приведена, например, в монографии [30], требует конкретизации структуры уровней, правил отбора при столкновениях и расчета вероятностей переходов между уровнями для поглощающей и возмущающей молекул. Необходимо также использовать анизотропный потенциал межмолекулярного взаимодействия, который приводит к переходам между вращательными уровнями. Соответственно, нужно учитывать вырождение уровней по проекциям полного углового момента. Это значительно усложняет задачу и лишает рассмотрение определенной общности, связанной с возможностью рассматривать произвольные пары партнеров по столкновению. В рамках принятой модели изотропного потенциала и невырожденных уровней учесть неупругие столкновения и столкновения с деориентацией молекулы можно, рассматривая только часть ядра, обусловленную упругими столкновениями. Как следует из общей структуры интеграла столкновений (формула (4.51) монографии [30]), часть ядра, обусловленная неупругими столкновениями, может существенно повлиять на форму линии только в условиях спектрального обмена, когда столкновения переносят когерентность между близкими по частоте переходами, на которых коллективно поглощается излучение. В рассматриваемом случае изолированной линии такого влияния нет. Частота ухода  $\nu$  при этом выражается через частоту прихода  $\tilde{\nu}(v)$ , которая задает суммарную вероятность изменения скорости молекулы  $\mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}$  при упругих столкновениях, и константу уширения линии  $\Gamma(v)$ . Вклады упругих и неупругих столкновений в частоту ухода аддитивны [30]:

$$\nu(v) = \Gamma(v) + \tilde{\nu}(v), \quad \tilde{\nu}(v) = \int A(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1. \quad (3)$$

Величина  $\Gamma(v)$  в таком подходе определяется посредством выбора определенной зависимости от скорости, предсказываемой теорией, и последующего сопоставления контура линии с полученным экспериментально. Данный упрощенный (феноменологический) способ учета неупругих столкновений позволяет достаточно корректно проводить расчеты формы контура изолированных спектральных линий, а также перекрывающихся линий, не подверженных столкновительной интерференции.

Частоты и ядра интеграла столкновений выражаются через амплитуды упругого рассеяния

$f(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1)$  активной молекулы на частице буферного газа [30]:

$$\begin{aligned} \nu_{jl}(v) &= \frac{2\pi\hbar}{i\mu} N_b \int [f_{jj}(\mathbf{u}, \mathbf{u}) - f_{ll}^*(\mathbf{u}, \mathbf{u})] \times \\ &\quad \times W_b(\mathbf{v} - \mathbf{u}) d\mathbf{u}, \\ A_{jl}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) &= 2N_b \int \delta \left[ \mathbf{v} - \mathbf{v}_1 - \frac{\mu}{m} (\mathbf{u} - \mathbf{u}_1) \right] \times \\ &\quad \times \delta(u^2 - u_1^2) W_b(\mathbf{v}_1 - \mathbf{u}_1) f_{jj}(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1) \times \\ &\quad \times f_{ll}^*(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1) d\mathbf{u} d\mathbf{u}_1, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{jl}(v) &= 2N_b \int f_{jj}(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1) f_{ll}^*(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1) \delta(v^2 - u^2) \times \\ &\quad \times W_b(\mathbf{v} - \mathbf{u}) d\mathbf{u} d\mathbf{u}_1, \end{aligned}$$

$$W_b(v) = \frac{\exp(-v^2/\bar{v}_b^2)}{\pi^{3/2}\bar{v}_b^3}, \quad \bar{v}_b = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_b}},$$

где  $\mathbf{u}_1$  и  $\mathbf{u}$  — векторы относительной скорости поглощающей молекулы в системе центра масс до и после столкновения,  $N_b$  — плотность буферного газа,  $\mu$  — приведенная масса,  $m_b$  — масса частицы возмущающего газа,  $W_b$  — распределение Максвелла частиц буферного газа по скоростям. Далее для простоты описания будем считать рассеяние молекул в нижнем и верхнем состояниях одинаковым,  $f_{jj}(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1) = f_{ll}(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1)$ , тем самым пренебрегая, как правило, малым для колебательно-вращательных переходов молекул столкновительным сдвигом линий, расчет которого требует отдельного рассмотрения. Данное условие также ограничивает применимость искомого контура линии к атомным спектрам, так как размеры атомов в электронно-возбужденных состояниях, а, значит и амплитуды рассеяния атомов в этих состояниях, сильно различаются.

После выполнения интегрирования с использованием дельта-функций, явно выражающих законы сохранения импульса и энергии, ядро (4) принимает вид

$$\begin{aligned} A(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) &= 2\pi N_b \bar{v} \frac{(1 + \beta)^2}{\beta^{3/2}} \frac{\bar{v}}{\zeta} \frac{1}{\pi^{3/2}\bar{v}^3} \times \\ &\quad \times \exp \left\{ -\frac{1}{4\beta\bar{v}^2} [\mathbf{v} - \mathbf{v}_1 + \beta(\mathbf{v} + \mathbf{v}_1)]^2 \right\} \times \\ &\quad \times \int_0^\infty \frac{u_0}{\bar{v}_0} \exp \left( -\frac{u_0^2}{\bar{v}_0^2} \right) I_0 \left( 2\sqrt{\beta} \frac{\xi u_0}{\bar{v} \bar{v}_b} \right) \sigma(u_0, \zeta) d\frac{u_0}{\bar{v}_b}, \quad (5) \\ \zeta &= \mathbf{v} - \mathbf{v}_1 = \frac{\mu}{m} (\mathbf{u} - \mathbf{u}_1), \quad \zeta = \frac{2\mu u}{m} \sin \frac{\vartheta}{2}, \\ \xi &= \mathbf{v} - \frac{\zeta(\mathbf{v} \cdot \zeta)}{\zeta^2}, \quad \xi^2 = v^2 - \frac{1}{4\zeta^2} (v^2 - v_1^2 - \zeta^2)^2, \end{aligned}$$

$$u_0^2 = u^2 - \frac{(1 + \beta)^2}{4\beta^2} \zeta^2, \quad \beta = \frac{m_b}{m},$$

$$\sigma(u_0, \zeta) = |f(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1)|^2,$$

где  $\vartheta$  — угол рассеяния в системе центра масс,  $\sigma(u_0, \zeta)$  — дифференциальное сечение рассеяния,  $I_0(z)$  — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка [31]. Выражение (5) с точностью до обозначений совпадает с формулой (5.46) монографии [30], если в подынтегральном выражении этой формулы независимый от переменных интегрирования множитель  $\exp(-\xi^2/\bar{v}_b^2)$  вынести за пределы интеграла. Отметим, что ядро Раутиана–Шалагина (5), так же как и ядро Блэкмура [27], сингулярно по модулю разности скоростей  $\zeta$ , что является следствием явного выражения закона сохранения энергии через дельта-функцию в интеграле для ядра (4).

В исходных уравнениях (1) принята в рассмотрение миграция заселенностей в пространстве скоростей вследствие упругих столкновений с изменением скорости. В линейной спектроскопии для вычисления контура линии (2) используется только первое из уравнений (1) с заменой разности заселенностей  $n(\mathbf{v})$  на ее нулевое ( $A = 0, \nu = \Gamma$ ) приближение  $n_0 W_M(v)$  [1]. В нелинейной спектроскопии миграция заселенностей не менее существенна, чем миграция поляризации [32]. Она может быть существенной также и в линейной спектроскопии вследствие структуры ядра интеграла столкновений, включающего сильные столкновения с изменением скорости на величину порядка  $\bar{v}$ , классическое рассеяние на малые углы порядка 0.1 рад и дифракционное рассеяние на углы порядка 0.01 рад [30]. При этом наиболее узкая дифракционная составляющая ядра  $A(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$  из формулы (1) зависит от модуля разности скоростей [29, 30]:

$$A_{dif}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) = \frac{\exp(-|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|/\Delta)}{2\Delta},$$

где  $\Delta \approx 0.01\bar{v}$  — полуширина ядра. Если ограничиться только разностной частью ядра и допустить, что константы релаксации не зависят от скорости, то второе интегральное уравнение (1) имеет решение для  $n(\mathbf{v})$ , отличающееся от нулевого приближения  $n_0 W_M(v)$ . Фундаментальный аспект линейной спектроскопии, заключающийся в вопросе о необходимости учета миграции заселенностей в пространстве скоростей, будет предметно обсужден в разд. 5.

Влияние столкновений с рассеянием на малые углы можно выяснить посредством сравнения контура линии, следующего из ядра Раутиана–Шалагина

(5) (далее для него примем сокращенное обозначение RS), с двумя контурами, в которых учтены только сильные столкновения. Первый из них — это широко используемый контур линии в модели сильных по скоростям столкновений, константы релаксации в котором зависят от скорости [2, 33] (sdNG<sup>2</sup>). Данный контур получается из уравнений (1) с моделью ядра

$$A(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) = \tilde{\nu}(v) W_M(\mathbf{v}). \quad (6)$$

Приведем его явное выражение [33]:

$$K_{sdNG}(\Omega) = \frac{S}{\pi^{3/2} k \bar{v}} \times \times \operatorname{Im} \frac{J_1(\Omega, \nu_0, \beta)}{1 + i\nu_0 J_2(\Omega, \nu_0, \beta) / (\sqrt{\pi} k \bar{v})}; \quad (7)$$

$$J_1(\Omega, \nu_0, \beta) = \int_0^\infty e^{-s} \times \times \ln \left( 1 - \frac{2k\bar{v}\sqrt{s}}{\Omega + i\nu_0\varphi(s, \beta) + k\bar{v}\sqrt{s}} \right) ds,$$

$$J_2(\Omega, \nu_0, \beta) = \int_0^\infty e^{-s} \varphi(s, \beta) \times \times \ln \left( 1 - \frac{2k\bar{v}\sqrt{s}}{\Omega + i\nu_0\varphi(s, \beta) + k\bar{v}\sqrt{s}} \right) ds.$$

Зависимости частот ухода и прихода интеграла столкновений от скорости, определенные в стандартных приближениях, одинаковы и в случае дисперсионного взаимодействия определяются следующими формулами [8, 34]:

$$\frac{\nu(v)}{\nu_0} = \frac{\tilde{\nu}(v)}{\tilde{\nu}_0} = \frac{\Gamma(v)}{\Gamma_0} = \Phi \left( -\frac{3}{10}, \frac{3}{2}, -\beta s \right) \equiv \varphi(s, \beta), \quad (8)$$

$$s = \frac{v^2}{\bar{v}^2}, \quad \beta = \frac{m_b}{m}, \quad \nu_0 = \nu(0), \\ \tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}(0), \quad \Gamma_0 = \Gamma(0),$$

где  $\Phi(a, b, z)$  — вырожденная гипергеометрическая функция [31].

Величина  $\Gamma_0$  рассчитывается в приближении изотропного возмущения ( $\beta = 0$ ) в классической теории уширения [35]. При сопоставлении с экспериментальными данными, как правило, применяется

<sup>2</sup>) Аббревиатура происходит от принятого в литературе термина “speed-dependent Nelkin–Ghatak” [6, 24].

усредненная по скорости с максвелловским распределением величина [34, 36]

$$\gamma = \int W_M(\mathbf{v})\Gamma(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = (1 + \beta)^{3/10}\Gamma_0. \quad (9)$$

Отметим, что в модели сильных столкновений решение второго уравнения (1) точно совпадает с нулевым приближением  $n(\mathbf{v}) = n_0W_M(v)$ . Таким образом, в этой модели не учитывается миграция заселенностей в пространстве скоростей.

Второй контур, представляющий действие сильных столкновений, получается путем численного решения уравнений (1) с ядром Килсона–Сторера (KS) [7, 37], которое в принятых обозначениях имеет вид

$$A_{KS}(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) = \frac{(1 + \beta)^3}{8\pi^{3/2}\beta^{3/2}\bar{v}^3} \times \exp\left\{-\frac{1}{4\beta\bar{v}^2}[(1 + \beta)\mathbf{v} - (1 - \beta)\mathbf{v}_1]^2\right\}. \quad (10)$$

Ядро (10) является сомножителем перед интегралом в ядре (5). В случае уширения собственным газом, когда  $\beta = 1$ , ядро (10) сводится к ядру (6) в модели сильных столкновений с частотой прихода, не зависящей от скорости. В отличие от ядра (6) ядро KS приводит к установлению равновесного распределения молекул по скоростям. Поэтому сложилось мнение о лучшем соответствии контура, полученного на основе этого ядра, эксперименту по сравнению с контуром в модели сильных столкновений. В действительности, как будет показано в разд. 5, большее значение в плане соответствия эксперименту имеет совместный учет сильных и слабых столкновений.

Уравнения (1) с ядрами (5) и (10) можно решить только численно. После разбиения каждого из интервалов интегрирования по трем проекциям скоростей на 100 отрезков и соответствующей дискретизации уравнений (1) необходимо обращение матриц с размерностью  $10^6 \times 10^6$ . Задача существенно упрощается в результате применения одномерного подхода [29, 30, 33, 38–42], который заключается в предварительном усреднении кинетических уравнений по поперечным направлению излучения проекциям скорости в предположении факторизации искомых величин по продольной ( $v_z$ ) и поперечным ( $\mathbf{v}_\perp$ ) компонентам скорости:

$$\begin{aligned} R(\mathbf{v}) &\approx W_M(\mathbf{v}_\perp)R(v_z), \\ n(\mathbf{v}) &\approx W_M(\mathbf{v}_\perp)n(v_z); \\ W_M(\mathbf{v}_\perp) &= \frac{1}{\pi\bar{v}^2} \exp\left(-\frac{v_\perp^2}{\bar{v}^2}\right). \end{aligned} \quad (11)$$

При этом одномерные ядро и функция, задающая зависимость констант релаксации от скорости, связаны с соответствующими трехмерными величинами следующим образом:

$$\begin{aligned} A(v_z, v_{z1}) &= \frac{1}{\pi\bar{v}^2} \int A(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \times \\ &\times \exp\left(-\frac{v_\perp^2}{\bar{v}^2}\right) d\mathbf{v}_\perp d\mathbf{v}_{\perp 1}, \\ \varphi_1(t, \beta) &= \int_0^\infty e^{-\tau} \Phi\left(-\frac{3}{10}, \frac{3}{2}, -\beta(t^2 + \tau)\right) d\tau; \\ t &= \frac{v_z}{\bar{v}}, \quad \tau = \frac{v_\perp^2}{\bar{v}^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Предположение о факторизации (11) приводит к средней систематической погрешности контура линии, определяемого с использованием одномерного подхода, которая не превышает 0.5% для  $\beta \leq 4$  в широком диапазоне давлений [33]. Далее будет использован одномерный подход.

После выполнения интегрирования в цилиндрической системе координат согласно (12) из трехмерного ядра (5) получим одномерное ядро

$$\begin{aligned} A(v_z, v_{z1}) &= 8N_b\bar{v} \frac{(1 + \beta)^2}{\beta\sqrt{\beta}} \frac{1}{\sqrt{\pi}\bar{v}} \times \\ &\times \exp\left\{-\frac{1}{4\beta}[\tilde{v}_z - \tilde{v}_{z1} + \beta(\tilde{v}_z + \tilde{v}_{z1})]^2\right\} \times \\ &\times \int_0^\infty t dt \int_0^\infty t_1 dt_1 \int_0^\pi d\varphi \frac{1}{\zeta} \times \\ &\times \exp\left\{-t_1^2 - \frac{1}{4\beta}[(t - t_1 + \beta(t + t_1))^2 + \right. \\ &\quad \left. + 4(1 - \beta^2)tt_1 \sin^2 \varphi]\right\} \times \\ &\times \int_0^\infty \tilde{u}_0 d\tilde{u}_0 \exp(-\tilde{u}_0^2) I_0\left(2\sqrt{\beta} \tilde{\xi} \tilde{u}_0\right) \sigma\left(\tilde{u}_0, \tilde{\zeta}\right); \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\zeta}^2 &= (\tilde{v}_z - \tilde{v}_{z1})^2 + (t - t_1)^2 + 4tt_1 \sin^2 \varphi, \\ \tilde{\xi}^2 &= \tilde{v}_z^2 + t^2 - [\tilde{v}_z(\tilde{v}_z - \tilde{v}_{z1}) + t(t - t_1) + 2tt_1 \sin^2 \varphi]^2 \frac{1}{\tilde{\zeta}^2}, \end{aligned}$$

$$\tilde{v}_z = \frac{v_z}{\bar{v}}, \quad \tilde{v}_{z1} = \frac{v_{z1}}{\bar{v}}, \quad \tilde{u}_0 = \frac{u_0}{\bar{v}_b},$$

$$t = \frac{v_\perp}{\bar{v}}, \quad t_1 = \frac{v_{\perp 1}}{\bar{v}}.$$

Ядро (13) содержит четырехкратный интеграл, и таким образом, сложность решения задачи, связанная с обращением матриц большой размерности,

переносится на вычисление интеграла, имеющего интегрируемую особенность при  $\zeta = 0$ .

Аналогично для ядра (10) одномерное представление имеет вид

$$A_{KS}(v_z, v_{z1}) = \frac{C(\beta)}{\sqrt{\pi v}} \times \exp \left\{ -\frac{1}{4\beta} [\check{v}_z - \check{v}_{z1} + \beta(\check{v}_z + \check{v}_{z1})]^2 \right\},$$

$$C(\beta) = \frac{8\sqrt{\beta}}{1+\beta} \int_0^\infty \tau d\tau \exp(-\tau^2) \times \int_0^\infty \tau_1 d\tau_1 e^{-\tau_1^2} I_0 \left( 2 \frac{1-\beta}{1+\beta} \tau \tau_1 \right).$$
(14)

Ядра (13) и (14) формируются упругими столкновениями. Для подключения неупругих столкновений проведем параметризацию частот и ядер по схеме, обозначенной в начале данного раздела. Одномерную частоту ухода и ядро в соответствии с выражениями (3) определим как

$$\nu(v_z) = \Gamma_0 \left[ \varphi_1(v_z, \beta) + \alpha \varphi_1(0, \beta) \frac{\check{\nu}(v_z, \beta)}{\check{\nu}(0, \beta)} \right],$$

$$A(v_z, v_{z1}) \rightarrow \alpha \varphi_1(0, \beta) \frac{A(v_z, v_{z1})}{\check{\nu}(0, \beta)},$$
(15)

где введены параметры  $\Gamma_0$  и  $\alpha$ , которые находятся из сопоставления расчетного контура линии с полученным экспериментально. Параметр  $\alpha$  задает соотношение вкладов упругих и неупругих столкновений в частоту ухода. При переходе от представления (15) к модели сильных столкновений без зависимости констант релаксации от скорости параметр  $\alpha$  совпадает с безразмерным параметром сужения, определяемым как отношение частоты прихода к однородной полуширине линии [34].

### 3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ СЕЧЕНИЕ РАССЕЯНИЯ

Известно, что классическое дифференциальное сечение, являющееся хорошим приближением для описания рассеяния на большие углы  $\vartheta > 0.5$  рад [43], расходится при углах  $\vartheta \rightarrow 0$ . В то же время квантовомеханическое дифференциальное сечение в приближении эйконала [43, 44] дает правильное описание рассеяния на малые углы и примерно на порядок меньше классического при больших углах. Поэтому далее используется их сшивка.

Классическое сечение численно рассчитывалось в диапазоне относительных скоростей  $0.2 \leq u/\bar{v}_b \leq 3.6$  по формулам [28, 43]

$$\sigma_{cl} = 2\pi\rho(\vartheta) \left| \frac{d\rho(\vartheta)}{d\vartheta} \right|,$$

$$\vartheta = \left| \pi - 2\rho \int_{r_{min}}^\infty \left( 1 - \frac{\rho^2}{r^2} - \frac{2U(r)}{\mu u^2} \right)^{-1/2} r^{-2} dr \right|,$$
(16)

где  $U(r) = -C_6/r^6$ ,  $C_6$  — константа дисперсионного потенциала межмолекулярного взаимодействия и  $r_{min}$  — наименьшее расстояние между партнерами по столкновению, равное наибольшему из корней подкоренного выражения в интеграле (16). В целях упрощения численного интегрирования при расчетах ядра по формуле (13) применялась следующая аналитическая аппроксимация сечения  $\sigma_{cl}$ :

$$\sigma_{cl}(u, \vartheta) \approx \frac{\rho_0^2}{(u/\bar{v}_b)^{2/5}} \left| \frac{1}{\vartheta \sin \vartheta} \left\{ 0.1479 \times \text{tg}^{-1} \left[ 1.8002 \left( \frac{u_0}{\bar{v}_b} + 0.1686 \right) \right] + 0.5224 \right\} \times \ln \left\{ \vartheta \left[ 3.5097 - 0.139 \times \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. \times \text{tg}^{-1} \left( 2.7262 \left( \frac{u}{\bar{v}_b} - 0.1495 \right) \right) \right]^{-1} \right\} \right|,$$

$$\rho_0 = \left( \frac{3\pi C_6}{8\hbar \bar{v}_b} \right)^{1/5}.$$
(17)

Суммарная погрешность расчетов  $\sigma_{cl}$  и аппроксимации (17) не превышает 1%. Отметим, что эффект орбитирования [45], вносящий ощутимый вклад ( $\leq 10\%$ ) в сечение  $\sigma_{cl}$  при больших углах, для дисперсионного потенциала взаимодействия менее выражен по сравнению с расчетами, в которых используется потенциал Ленарда-Джонса [46].

Амплитуда рассеяния в приближении эйконала определяется формулой [43, 44]

$$f(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1) = \frac{i\rho_W}{\Theta} \times \int_0^\infty x \left[ 1 - \exp \left( -\frac{i}{x^5} \right) \right] J_0(\eta x) dx,$$

$$\Theta = \frac{\hbar}{\mu u \rho_W}, \quad \rho_W = \rho_0 \left( \frac{\bar{v}_b}{u} \right)^{1/5},$$

$$\eta = \frac{2 \sin(\vartheta/2)}{\Theta}, \quad \vartheta = 2 \arcsin \left( \frac{1 + \beta \zeta}{2\beta u} \right),$$
(18)

где  $\rho_W$  — радиус Вайскопфа,  $\Theta$  — зависящий от относительной скорости угол дифракции,  $\eta$  — дифракционная переменная,  $J_0(z)$  — функция Бесселя нулевого порядка [31].

Квантовомеханическое сечение рассеяния с погрешностью, меньшей 0.5 %, аппроксимируется выражением

$$\sigma_q(u, \vartheta) = |f(\mathbf{u}, \mathbf{u}_1)|^2 \approx \frac{\rho_0^2}{\Theta_0^2} \left(\frac{u}{\bar{v}_b}\right)^{6/5} \times \left[0.3681e^{-0.4419\eta^2} + \frac{0.1822}{1 + 0.8182\eta^{7/3}}\right], \quad (19)$$

$$\eta = \frac{2}{\Theta_0} \left(\frac{u}{\bar{v}_b}\right)^{4/5} \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad \Theta_0 = \frac{\hbar}{\mu \bar{v}_b^{4/5} \rho_0}.$$

Сшивка классического и квантовомеханического сечений проводилась следующим образом:

$$\sigma_s(u, \vartheta) = \frac{\sigma_q(u, \vartheta) + (4\vartheta)^4 \sigma_{cl}(u, \vartheta)}{1 + (4\vartheta)^4}. \quad (20)$$

Зависимости сечений  $\sigma_s$ ,  $\sigma_{cl}$  и  $\sigma_q$  от угла рассеяния  $\vartheta$  представлены на рис. 1а,б для двух значений скорости  $u$  и типичного значения среднего угла дифракции  $\Theta_0$ .

Для оценки вклада в дифференциальное сечение пролетов сталкивающихся молекул на малых расстояниях  $r$  классическое сечение (16) было рассчитано с использованием потенциала Ленарда-Джонса [45],

$$U_{LD}(r) = 4\varepsilon_0 \left[ (\sigma_0/r)^{12} - (\sigma_0/r)^6 \right],$$

параметры которого взяты применительно к столкновениям двух молекул CO<sub>2</sub>:  $\varepsilon_0/k_B = 200.9$  К и  $\sigma_0 = 3.943$  Å [47]. Сравнение сечений  $\sigma_{cl}$ , определенных для дисперсионного потенциала и потенциала Ленарда-Джонса с использованием приведенных выше параметров для трех значений относительной скорости, представлено на рис. 1в. Разрывы первого рода сечений, представленных на рис. 1в, обусловлены эффектом орбитирования и суммированием по различным ветвям сечения (16) [45], появляющимся вследствие орбитирования. Из расчетов, представленных на рис. 1в, следует, что для больших углов рассеяния  $\vartheta > 0.5$  рад максимальное различие сечений, рассчитанных при определенной относительной скорости для двух указанных выше видов потенциалов, не превышает 30 %.

#### 4. РАСЧЕТ ОДНОМЕРНЫХ ЯДЕР

Ядра  $A(v_z, v_{z1})$  (13) и (14) с сечением (20) считывались при  $\beta = 0.2, 0.5, 1, 2, 4, 8$  для значения  $\Theta_0 = 0.02$ , следующего из оценок по формулам (17) и (19) для столкновений двух молекул CO<sub>2</sub>. Интервалы скоростей  $-4\bar{v} \leq v_z, v_{z1} \leq 4\bar{v}$  разбивались

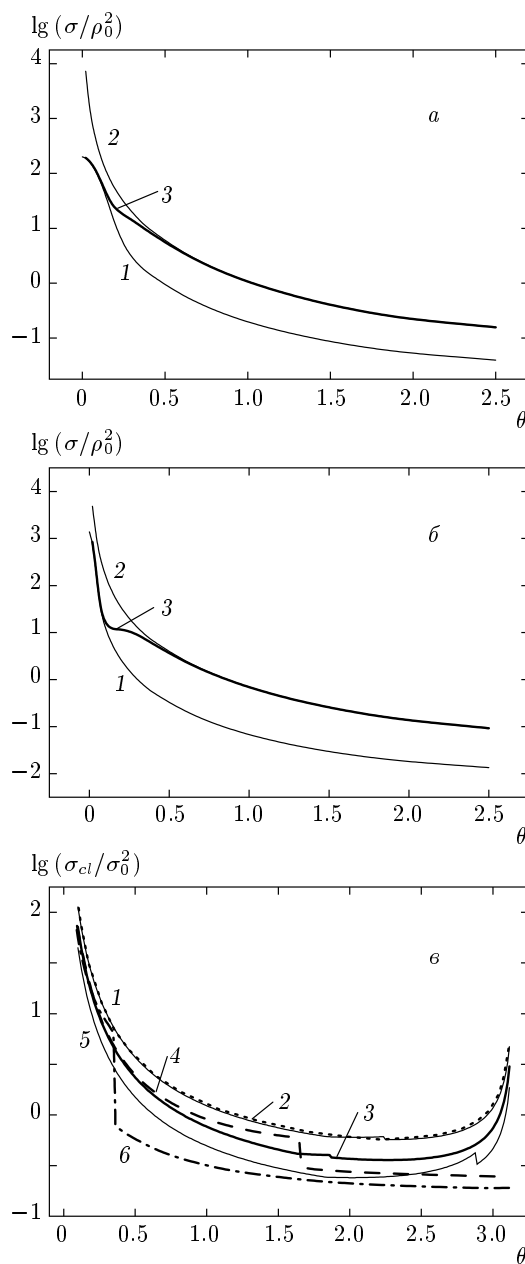


Рис. 1. а,б) Дифференциальные сечения рассеяния  $\sigma_q$  (1),  $\sigma_{cl}$  (2) и их сшивка  $\sigma_s$  (3) для относительных скоростей  $u = 0.2\bar{v}_b$  (а),  $\bar{v}_b$  (б) при  $\Theta_0 = 0.02$ . в) Классические сечения, рассчитанные с использованием дисперсионного потенциала межмолекулярных взаимодействий (сплошные кривые) и потенциала Ленарда-Джонса для значений  $u = 0.5\bar{v}_b$  (1,2),  $\bar{v}_b$  (3,4),  $2\bar{v}_b$  (5,6)

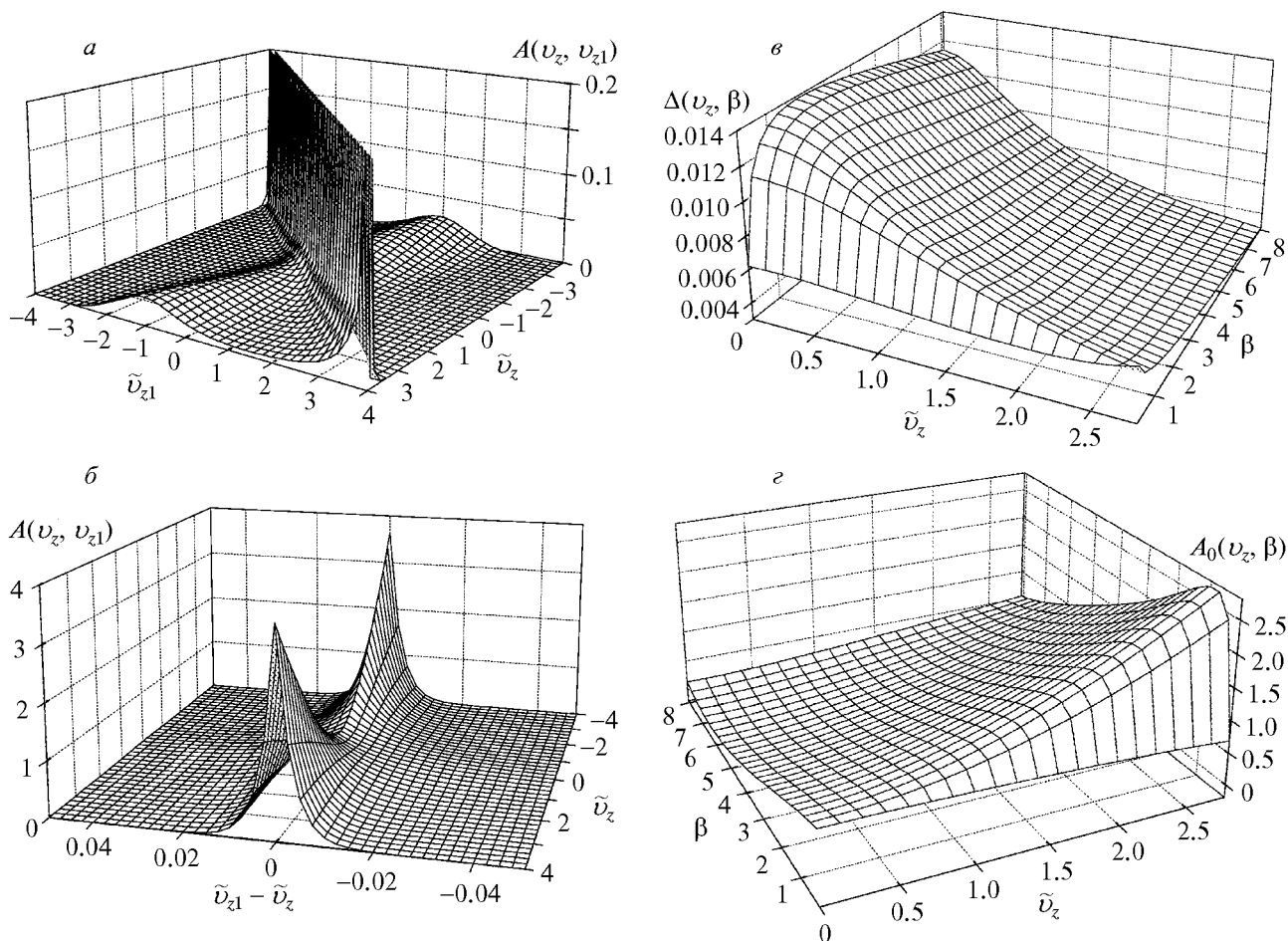


Рис. 2. Ядро интеграла столкновений (13) (а) (верхняя часть обрезана), обусловленная дифракцией узкая составляющая ядра (б) при  $\beta = 2$  и  $\Theta_0 = 0.02$ ; ширина дифракционной части ядра (в) и его амплитуда (г) как функции скорости поглощающей молекулы и отношения масс  $\beta$

на 80 отрезков, что достаточно для количественных расчетов контуров линий при  $\Gamma_0 > 0.1k\bar{v}$ . В расчетах резкой дифракционной части ядра (13) вблизи  $v_z \sim v_{z1}$  применялось соответствующее более мелкое разбиение по скорости  $v_{z1}$ . Ядра нормировались на значение одномерной частоты прихода (интеграла от ядра по  $v_{z1}$ ) при  $v_z = 0$ . Пример расчетного ядра (13) и его узкой дифракционной составляющей приведен на рис. 2. На рисунке видна структура ядра, состоящего из трех частей [30]. Широкая часть обусловлена сильными столкновениями. Асимметричная по скорости  $v_{z1}$  относительно максимума при  $v_{z1} = v_z$  часть ядра образована столкновениями с рассеянием на малые классические углы. Наиболее узкая составляющая ядра (рис. 2б) обусловлена дифракцией молекул и аппроксимируется выраже-

нием

$$A_{dif}(v_z, v_{z1}) = A_0(v_z, \beta) \exp\left(-\frac{|v_z - v_{z1}|}{\Delta(v_z, \beta)}\right), \quad (21)$$

где  $\Delta(v_z, \beta)$  — полуширина ядра на высоте  $1/e$ . Отношение площади дифракционной части ядра (21) (частоты дифракционных столкновений) к полной частоте прихода составляет от 8 до 35 %, в зависимости от скорости  $v_z$  и отношения масс  $\beta$ . Ядро (21) определяет форму нелинейных резонансов при малых давлениях [32] и может быть использовано в нелинейной спектроскопии. Поведение параметров  $\Delta$  и  $A_0$  в формуле (21) в зависимости от проекции скорости молекулы  $v_z$  и отношения масс  $\beta$  представлено на рис. 2в,г.

Ядро RS (13) за вычетом дифракционной части (21) и ядро KS (14) показаны на рис. 3, 4 для различ-



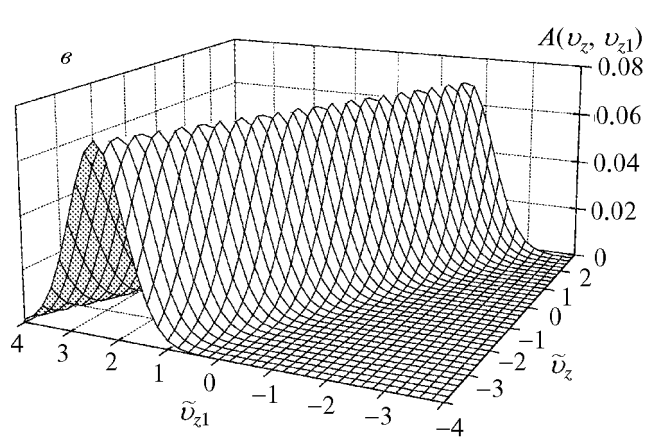
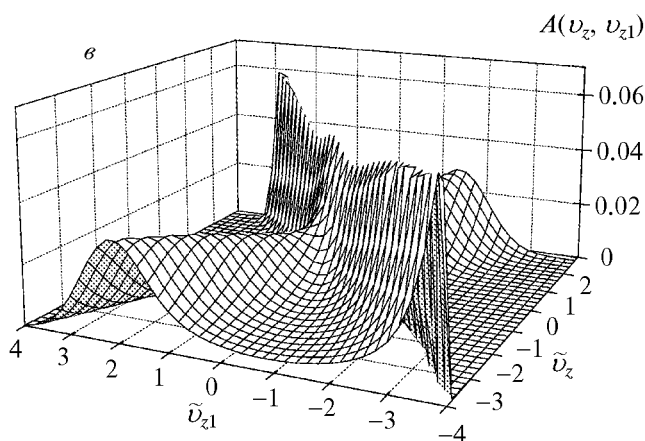
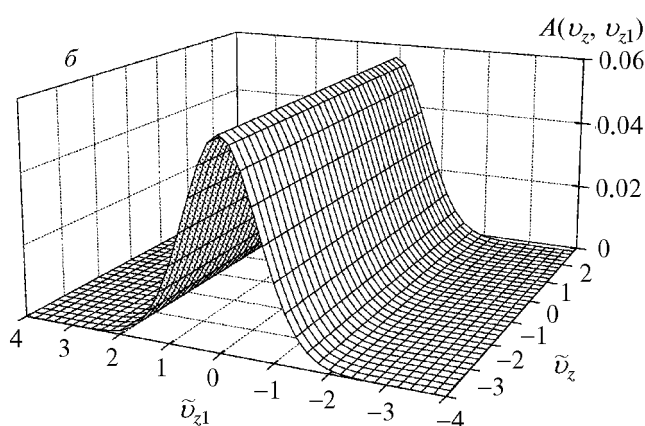
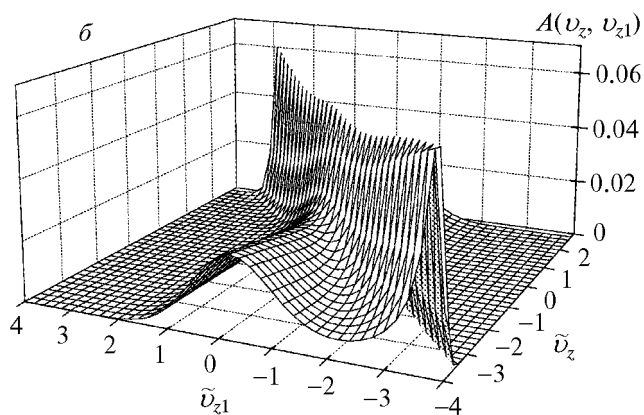
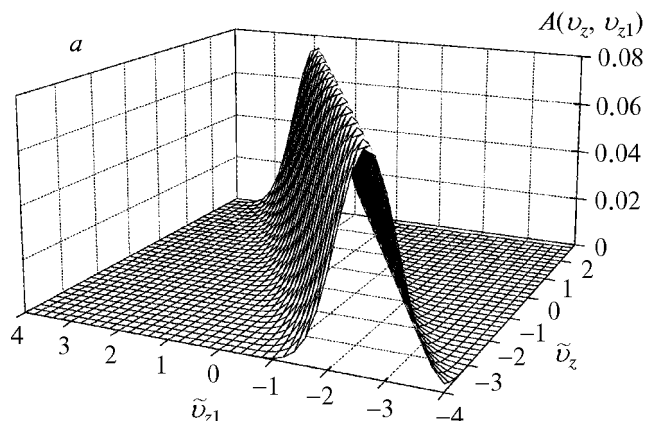
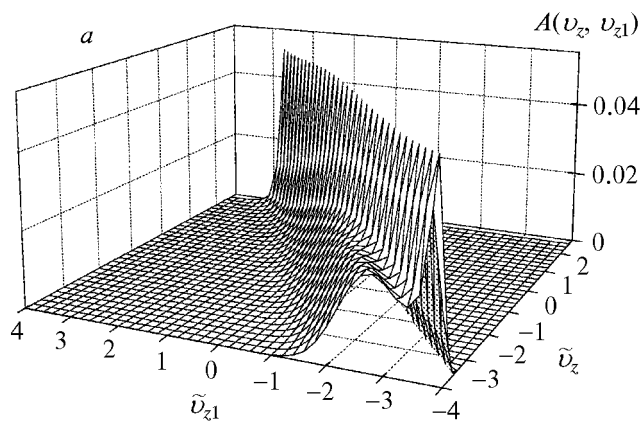
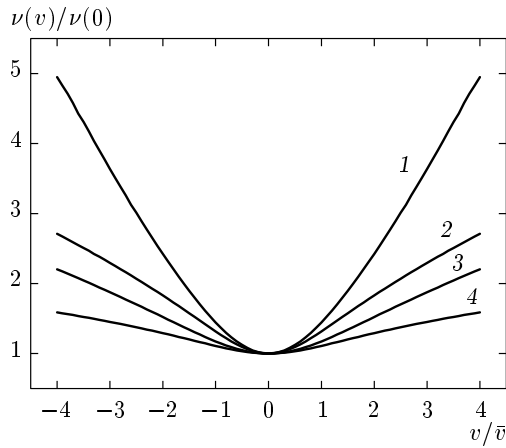


Рис. 3. Ядро RS (13) за вычетом его дифракционной части при  $\beta = 0.2$  (а), 1 (б), 4 (в);  $\Theta_0 = 0.02$

Рис. 4. Ядро KS (14) при  $\beta = 0.2$  (а), 1 (б), 4 (в);  $\Theta_0 = 0.02$

ных отношений масс  $\beta$ . Из сравнения рис. 3 и рис. 4 видно, что широкая составляющая ядра RS близка к ядру KS. Различие заключается в том, что максимальная амплитуда широкой составляющей ядра

RS зависит от скорости  $v_z$ , в то время как максимальная амплитуда ядра KS постоянна по величине. Заметную часть ядра RS составляет вклад от рассеяния на классические малые углы. Таким образом,



**Рис. 5.** Зависимости частоты прихода от скорости, определяемые посредством численного интегрирования одномерного ядра (13) (кривая 1) и выражениями (8) (кривая 2), (12) (кривая 3), (22) (кривая 3) при  $\beta = 2$ ,  $\Theta_0 = 0.02$

для дисперсионного потенциала взаимодействия молекул, имеющих примерно одинаковые массы, составляющие ядра интеграла столкновений (13), обусловленные сильными и слабыми столкновениями, включая дифракционное рассеяние, являются величинами одного порядка.

Отметим, что зависимость одномерной частоты прихода от скорости, полученная для ядра (13) посредством численного интегрирования согласно (3), значительно более выражена по сравнению с зависимостями (8), (12), а также с зависимостью частоты диффузии от скорости, которая для дисперсионного потенциала взаимодействия определяется выражением [41]

$$\varphi_d(t, \beta) = \Phi \left( -\frac{1}{6}, \frac{5}{2}, -\beta t^2 \right), \quad t = \frac{v}{\bar{v}}. \quad (22)$$

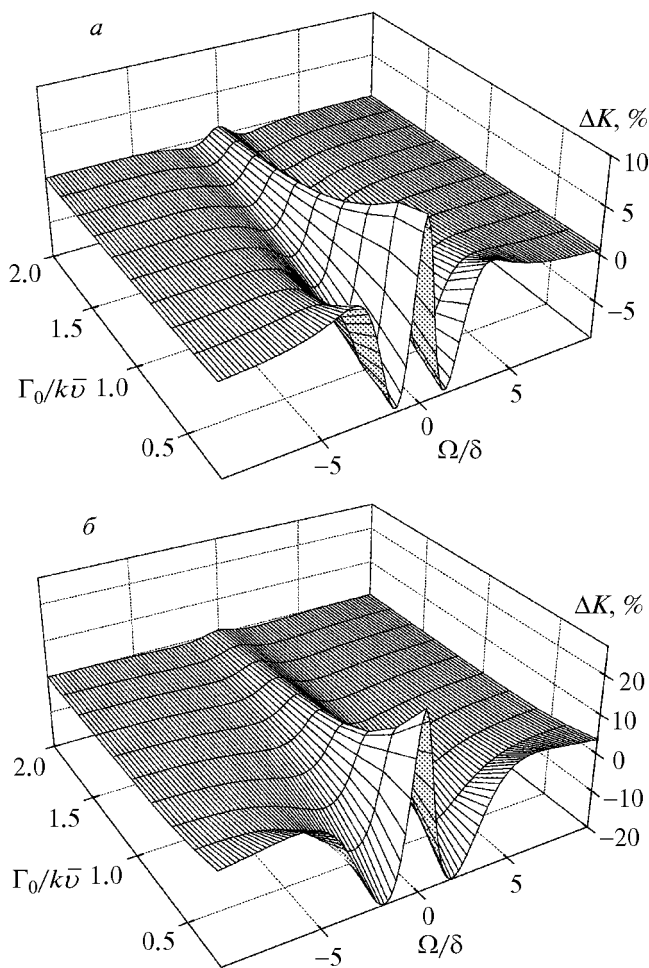
Сравнение обозначенных выше зависимостей приведено на рис. 5.

### 5. КОНТУРЫ ЛИНИЙ

Контуры линий для ядер (13) и (14) рассчитывались на основе уравнений (1) и (2), дискретизация которых выполнялась в соответствии с описанием, приведенным в разд. 4. Вычисления проводились для конкретизированных выше значений  $\beta$  и параметров  $\Gamma_0$  и  $\alpha$  (15), изменяемых в диапазонах  $0.2k\bar{v} \leq \Gamma_0 \leq 2k\bar{v}$  и  $0 \leq \alpha \leq 5$ . В расчетах использовалась алгебраическая аппроксимация функции  $\varphi_1(t, \beta)$  (12) [33].

Определим вначале роль миграции заселенностей в пространстве скоростей. Учет миграции состоял в численном решении системы из двух приведенных к матричному виду уравнений (1). Отказ от рассмотрения миграции эквивалентен использованию только первого уравнения (1), в правой части которого разность заселенностей  $n(\mathbf{v})$  заменена нулевым приближением  $n_0 W_M(v)$ . Расчеты контуров с ядром RS (13) показали, что максимальная разность соответствующих контуров не превышает 0.001 %. Причина такого пренебрежимо малого различия заключается в том, что основной вклад в формирование контура вносят сильные столкновения, а в модели сильных столкновений миграция заселенностей в контуре линии никак не проявляется (разд. 2). Таким образом, учет миграции заселенностей в пространстве скоростей в линейной спектроскопии необязателен.

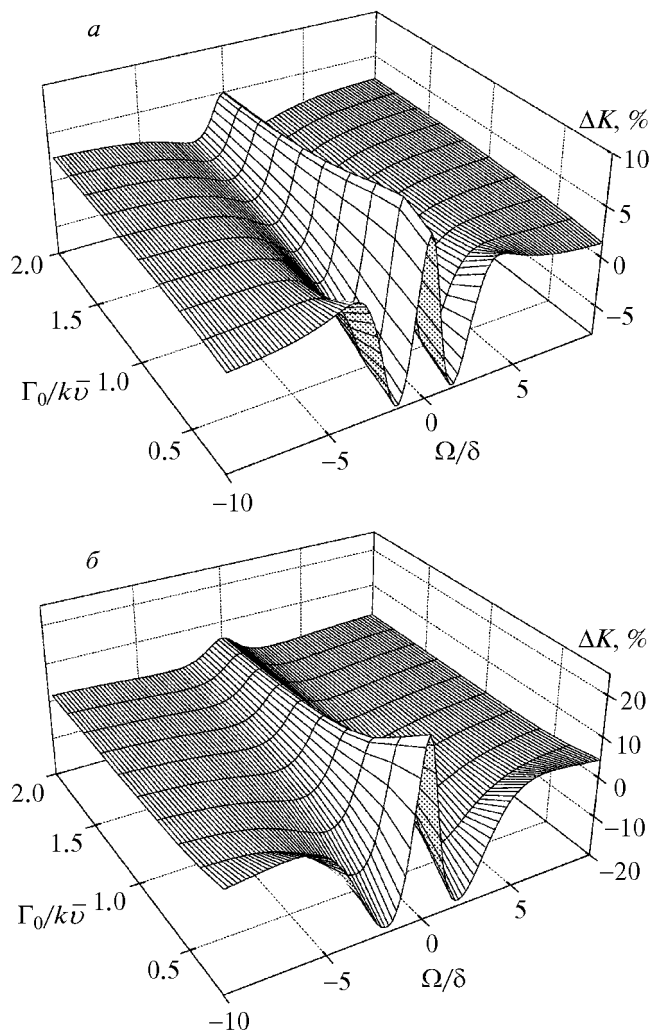
Рассмотрим теперь влияние слабых столкновений на контур линий. Относительная разность контура sdNG (7) в модели сильных столкновений и контура RS с ядром (13) представлена на рис. 6. Аналогичная разность контуров, рассчитанных на основе ядер KS (14) и RS (13), приведена на рис. 7. Из расчетов, результаты которых представлены на рис. 6, 7, следует, что учет слабых столкновений приводит к существенному изменению контура по сравнению с контурами, в которых приняты во внимание только сильные столкновения. Величина изменения примерно одинакова для контуров sdNG и KS. Так, для типичного значения параметра сужения  $\alpha = 1$  относительная разность контуров  $\Delta K$  в центре линии при небольших давлениях уширяющего газа составляет приблизительно 5 % (рис. 6, 7a), а в случае преобладания упругих столкновений ( $\alpha = 4$ ) она достигает 20 %. В центре линии  $\Delta K > 0$ , т. е. слабые столкновения приводят к уплощению контура. Таким образом, контур RS ближе к контуру Фойгта, чем два других обсуждаемых контура. Качественное объяснение данного факта состоит в том, что в контурах sdNG и KS в отличие от контура Фойгта учтено действие столкновительного сужения линий Дике. Его механизм связан с частичным устранением доплеровского уширения за счет локализации поглощающей молекулы в ограниченной области пространства во время поглощения, размер которой порядка длины волны излучения, и случайного изменения вектора скорости при столкновениях. При слабых столкновениях направление вектора скорости меняется намного меньше, чем при сильных столкновениях, что приводит к увеличению размеров области, в которой происходит поглощение, а также



**Рис. 6.** Относительная разность контуров sdNG (7) и RS,  $\Delta K(\Omega) = K_{sdNG}(\Omega)/K_{RS}(\Omega) - 1$ , для  $\alpha = 1$  (a), 4 (б) при  $\beta = 2$ ,  $\Theta_0 = 0.02$ . Здесь и далее на рис. 7–10 отстройка частоты  $\Omega$  нормирована на полуширину контура на полувысоте  $\delta$ , включая доплеровскую и столкновительную части

к значительно меньшей степени компенсации доплеровского уширения.

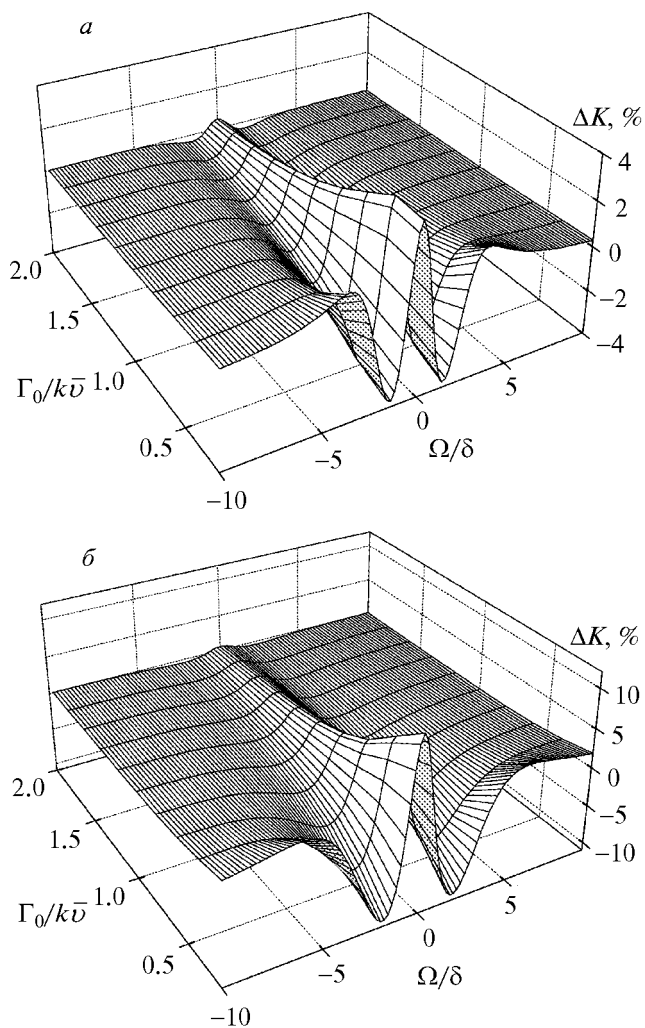
Влияние наиболее узкой дифракционной части ядра RS (13) на контур линии можно представить, сравнивая контуры линий, полученных без учета и с учетом дифракции (рис. 8). Дифракционное рассеяние мало влияет на частоту ухода [48], и в области достаточно больших давлений, когда  $\Gamma_0 \gg k\Delta$ , его роль в основном заключается в перенормировке частоты ухода [49], поскольку дифракционная часть ядра действует как дельта-функция. Действительно, из расчетов следует, что при  $\alpha = 1$  изменение контура линии меньше или равно 3% (рис. 8a). Вместе с тем в случае преобладания упругого рассея-



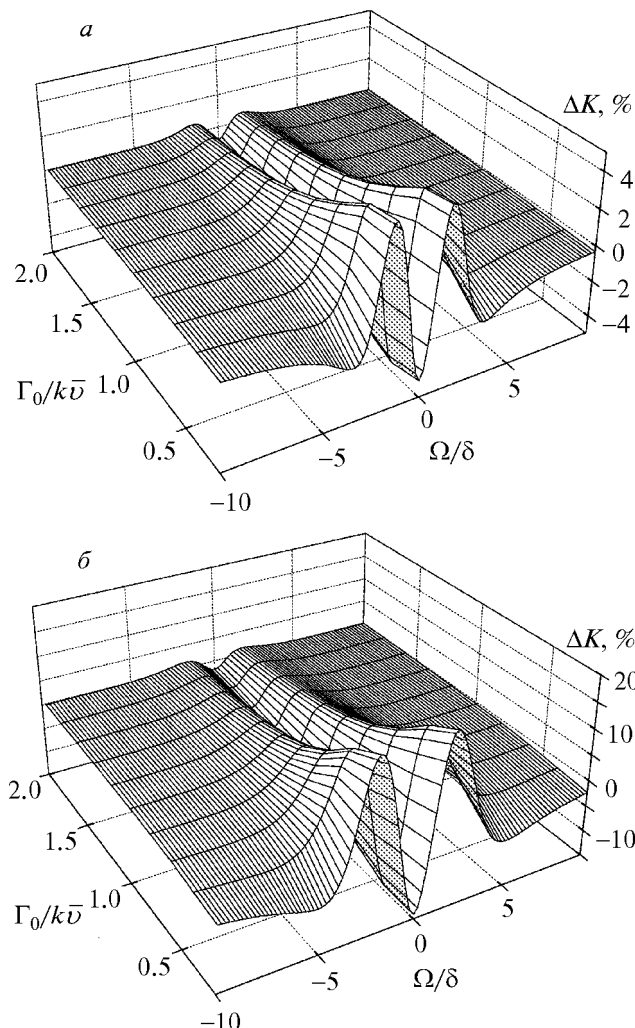
**Рис. 7.** Относительная разность контуров KS и RS,  $\Delta K(\Omega) = K_{KS}(\Omega)/K_{RS}(\Omega) - 1$ , для  $\alpha = 1$  (a), 4 (б) при  $\beta = 2$ ,  $\Theta_0 = 0.02$

ния,  $\alpha = 4$ , вклад дифракционного рассеяния может достигать 10% (рис. 8б). В соответствии с приведенным выше качественным объяснением механизма действия слабых столкновений, контур линии, полученный без учета дифракции, более острый по сравнению с контуром, в котором дифракция учтена.

Вид дифференциального сечения рассеяния также заметно влияет на контур линии. Максимальная относительная разность контуров, построенных на основе ядра (13), в расчетах которых использовались квантовомеханическое сечение (19), имеющее быстро убывающие крылья, и суммарное сечение (20), составляет от 3% ( $\alpha = 1$ ) до 10% ( $\alpha = 4$ ) (рис. 9). В то же время влияние части потенциала



**Рис. 8.** Относительная разность контуров RS, рассчитанных для ядра без его дифракционной части,  $A(13) - A_{dif}(21)$ , и ядра  $A(13)$  для  $\alpha = 1$  (а), 4 (б) при  $\beta = 2, \Theta_0 = 0.02$



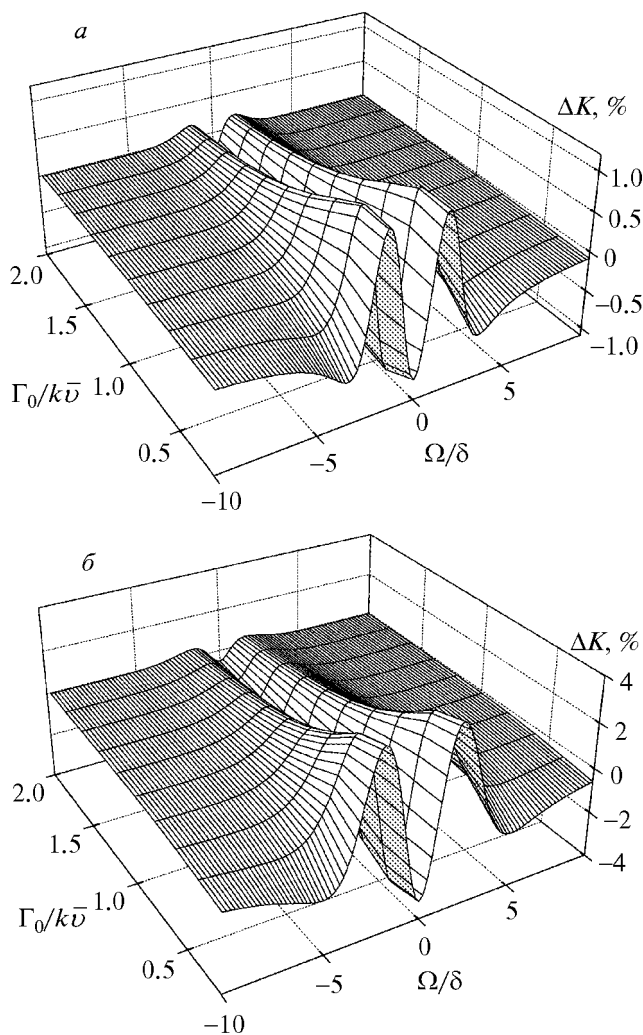
**Рис. 9.** Относительная разность контуров RS, рассчитанных для ядра (13) с использованием в нем сечений  $\sigma_q(19)$  и  $\sigma(20)$  для  $\alpha = 1$  (а), 4 (б) при  $\beta = 2, \Theta_0 = 0.02$

межмолекулярных взаимодействий вблизи потенциальной ямы на контур линии должно быть меньше, чем предсказывают расчеты, результаты которых представлены на рис. 9. Это следует из того, что классические дифференциальные сечения, рассчитанные на основе дисперсионного потенциала и потенциала Ленарда-Джонса, различаются менее чем на 30% (рис. 1б), а различие широких составляющих дифференциальных сечений (19) и (20) приблизительно составляет 100% (рис. 1а,б). Поэтому можно ожидать, что разность максимальных амплитуд контуров, рассчитанных с учетом и без учета потенциальной ямы потенциала, также уменьшится по сравнению с разностью  $\Delta K$ , представленной

на рис. 9, примерно в два-три раза. Таким образом, использование в расчетах простого дисперсионного потенциала вместо более реалистичного потенциала, включающего обменное взаимодействие, для типичных значений  $\alpha \approx 1$  приводит к систематической погрешности контура в области малых давлений 1%-1.5%.

Изменение ширины дифракционной части ядра, определяемой средним углом дифракционного рассеяния  $\Theta_0(19)$ , при типичном значении  $\alpha = 1$  изменяет контур линии лишь на доли процента (рис. 10). Следовательно, рассчитанные в данной работе контуры линии с использованием значения  $\Theta_0 = 0.02$  вполне применимы к описанию формы линий, уши-





**Рис. 10.** Относительная разность контуров RS, рассчитанных для ядра (13) со средними углами дифракции  $\Theta_0 = 0.01$  и  $\Theta_0 = 0.02$  для  $\alpha = 1$  (а), 4 (б) при  $\beta = 1$

ренных различными буферными газами, массы молекул (атомов) которых сопоставимы с массой молекулы, поглощающей излучение.

Вследствие эффекта ветра константы столкновительной релаксации  $\Gamma_0$  (8) и  $\gamma$  (9) различны. Они также отличаются от однородной полуширины линии  $\delta_{1/2}$ , измеряемой в пределе больших давлений,  $\Gamma_0 \gg k\bar{v}$  [50]. Расчеты  $\delta_{1/2}$ , проведенные при выборе  $\Gamma_0 = 20k\bar{v}$ , дают одинаковые соотношения величин  $\Gamma_0$ ,  $\gamma$  и  $\delta_{1/2}$  для контуров RS и KS:

$$\delta_{1/2} = (1 + \beta)^{0.287} \Gamma_0 = (1 + \beta)^{-0.013} \gamma. \quad (23)$$

Аналогичные соотношения для контура sdNG имеют вид

$$\delta_{1/2} = (1 + \beta)^{0.267} \Gamma_0 = (1 + \beta)^{-0.033} \gamma. \quad (24)$$

С погрешностью, меньшей 0.5 %, соотношения (23) и (24) не зависят от параметра  $\alpha$ . Из этих соотношений следует, что усредненная по скорости величина  $\gamma$  достаточно близка к измеряемой в экспериментах полуширине линии  $\delta_{1/2}$  при малых  $\beta \leq 1$ , но заметно отличается от  $\delta_{1/2}$  для тяжелых возмущающих частиц. А именно, для  $\beta = 10$  величина  $\gamma$ , определенная по формуле (23), превышает  $\delta_{1/2}$  на 3 % и на 8 % — при использовании соотношения (24).

Представляет интерес выяснить, насколько сужает или расширяет эффект ветра контур линии? Однозначных указаний на это в литературе не содержится. Выясним данный вопрос посредством расчета отношений максимальных амплитуд двух контуров с одинаковыми ширинами и интенсивностями линий, один из которых уширен газом, состоящим из тяжелых частиц, а другой — газом легких частиц. Такие расчеты проведем для различных значений давления и параметра сужения  $\alpha$ . Зависимости относительной разности максимальных амплитуд от  $\delta_{1/2}$  и  $\alpha$  представлены на рис. 11 для контуров RS, KS и sdNG. Из результатов расчетов, приведенных на рис. 11, следует, что в основном эффект ветра сужает линию, и сужение возрастает с увеличением параметра  $\alpha$  и уменьшением давления. Величина сужения для контура KS заметно больше, чем для контура RS (рис. 11а,б). Контур sdNG дает значительно меньшее сужение по сравнению с контурами RS и KS. Более того, в двух областях — малых давлений и малых  $\alpha$ , больших давлений и больших  $\alpha$  — происходит небольшое уширение линии (рис. 11в). Построение подобных зависимостей на основании эксперимента и сопоставление их с расчетными зависимостями, аналогичными представленным на рис. 11, может являться критерием проверки различных моделей контура.

Простой аппроксимацией расчетных контуров на основе ядра RS (13) может служить контур в модели сильных столкновений [6, 7], в который введена зависимость частот ухода и прихода от отношения масс  $\beta$  (9):

$$K_a(\Omega) = \frac{S}{\sqrt{\pi} k\bar{v}} \times \text{Re} \left( \frac{w(z)}{1 - \sqrt{\pi} (1 + \beta)^{3/10} \alpha_{eff} \Gamma_{eff} w(z) / k\bar{v}} \right), \quad (25)$$

$$z = \frac{\Omega + i(1 + \beta)^{3/10} (1 + \alpha_{eff}) \Gamma_{eff}}{k\bar{v}},$$

$$w(z) = \exp(-z^2) [1 - \text{erf}(-iz)],$$

**Таблица.** Результаты подгонки двух аппроксимаций на основе выражения (25) для расчетного контура RS при различных значениях  $\beta$ ,  $\Gamma_0$  и  $\alpha$

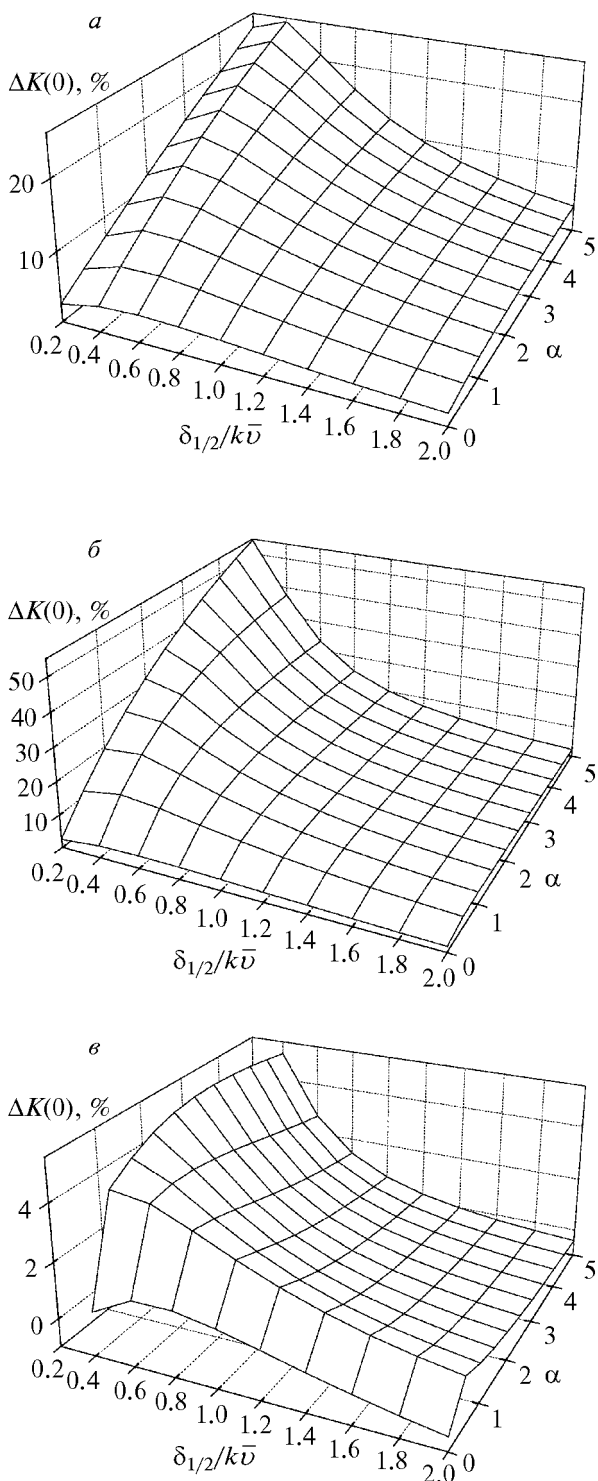
$\beta$	$\alpha$	$\Gamma_0$	$\Gamma_{eff}/\Gamma_0 - 1$ (25), %	$\Gamma_{eff}/\Gamma_0 - 1$ (A.1), %	$\alpha_{eff}/\alpha_0 - 1$ (25), %	$\alpha_{eff}/\alpha_0 - 1$ (A.1), %
0.5	1	0.2	-3.61	-2.38	-74.1	-19.6
		0.4	-2.30	-1.50	-72.0	-12.8
		0.8	-1.04	-0.48	-68.6	-4.16
		1.2	-0.58	-0.11	-66.1	-1.33
	4	0.2	-7.87	-3.92	-82.3	-11.9
		0.4	-4.25	-2.25	-81.2	-7.70
		0.8	-1.34	-0.37	-79.2	-0.89
		1.2	-0.61	-0.01	-78.0	1.30
1	1	0.2	-4.13	-2.76	-53.8	-7.51
		0.4	-2.51	-1.56	-51.2	-3.92
		0.8	-1.17	-0.44	-46.6	0.93
		1.2	-0.76	-0.11	-43.0	2.13
	4	0.2	-7.21	-3.51	-67.4	-4.07
		0.4	-3.41	-1.50	-66.4	-2.39
		0.8	-1.10	-0.10	-64.2	1.58
		1.2	-0.65	0.04	-62.8	2.83
4	1	0.2	-1.24	-0.47	-3.82	10.6
		0.4	-1.18	-0.26	-1.33	2.43
		0.8	-1.05	-0.06	6.33	-8.28
		1.2	-1.02	-0.01	17.7	-11.9
	4	0.2	1.83	1.80	-34.0	6.36
		0.4	-0.27	0.21	-33.9	1.85
		0.8	-0.73	0.00	-31.5	-2.63
		1.2	-0.80	0.01	-26.8	-3.03

где  $\text{erf}(z)$  — интеграл вероятности от комплексного аргумента [31].

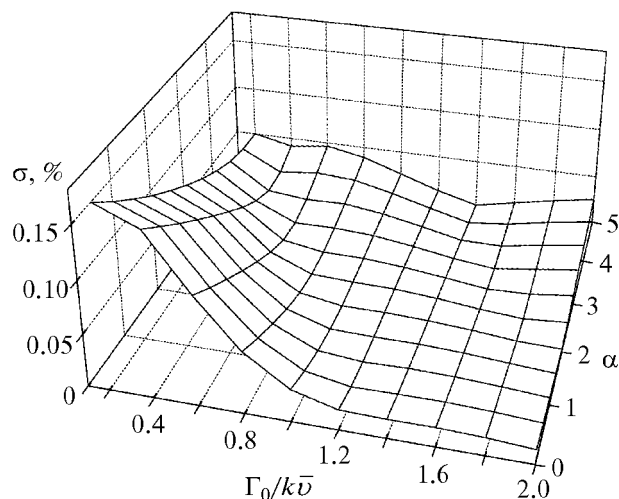
Результаты подгонки контура (25) по методу наименьших квадратов к расчетным контурам RS представлены в таблице. К контуру  $K_a$  добавлялась постоянная базовая линия в качестве подгоночного параметра. Из таблицы следует, что полученные в результате подгонки величины  $\Gamma_{eff}$  в целом удовлетворительно совпадают с величинами  $\Gamma_0$ , задаваемыми в расчетах контура RS. В то же время расхождение между параметрами сужения  $\alpha_{eff}$  и  $\alpha$  значительное. Аналогичная подгонка контура sdNG (7) к расчетному контуру RS приводит к значениям  $\Gamma_{eff}$  и  $\alpha_{eff}$ , близким по величине к соответствующим значениям,

полученным с использованием контура (25).

На основе контура (25) была получена более тщательная аппроксимация для контура RS. А именно, параметры  $\Gamma_{eff}$  и  $\alpha_{eff}$  в формуле (25) задавались как функции  $\Gamma_0$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ , которые определялись с помощью подгонки аппроксимации (25) к расчетным контурам, и приведены в Приложении. Также использовалась простая алгебраическая аппроксимация функции  $w(z)$  [51]. Типичная погрешность полученной аппроксимации (усредненное по частоте среднеквадратичное отклонение контура  $K_a$  от расчетного контура RS, отнесенное к амплитуде при  $\Omega = 0$ ) иллюстрируется рис. 12. Результаты подгонки контура (25) с параметрами  $\Gamma_{eff}$  и  $\alpha_{eff}$  (A.1) к расчетным контурам RS приведены в таблице.



**Рис. 11.** Отношения максимальных амплитуд двух контуров RS (а), KS (б), sdNG (в) с одинаковыми ширинами и интенсивностями линий, один из которых (амплитуда в числителе) уширен газом, состоящим из тяжелых частиц ( $\beta = 4$ ), а другой — газом легких частиц ( $\beta = 0.2$ ),  $\Delta K(0) = K_{RS}(0, \beta = 4) / K_{RS}(0, \beta = 0.2) - 1$



**Рис. 12.** Погрешность аппроксимации  $K_a$  (25), (A.1) для  $\beta = 2$  и  $\Theta_0 = 0.02$

### 6. ВЫВОДЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены численные расчеты контура линии, основанные на строгом квантовомеханическом ядре интеграла столкновений Раутиана – Шалагина [34, 35] с использованием дифференциального сечения рассеяния (20), рассчитанного для дисперсионного потенциала межмолекулярных взаимодействий. В отличие от всех предшествующих модельных контуров, в данном контуре корректно объединены действия сильных и слабых по скоростям столкновений. На основе контура RS проведена апробация контуров в моделях сильных столкновений sdNG и KS. Показано, что систематическая погрешность контуров sdNG и KS, возникающая вследствие непринятия в рассмотрение слабых столкновений, составляет от 5% до 20% (рис. 6, 7). Большая величина погрешности делает необходимым учет слабых столкновений при проведении количественной обработки спектров высокого качества. В целях проведения количественной обработки спектров применительно к рассмотренному типу межмолекулярных взаимодействий разработан параметризованный контур линии  $K_a$  (25), (A.1), который аппроксимирует контур RS с суммарной погрешностью 1%–2% в диапазонах значений параметров  $0 < \beta < 8$ ,  $\Gamma_0 > 0.1k\bar{v}$  и  $\alpha \leq 5$ . Затраты времени на численные расчеты данного контура минимальны.

Установлены относительные вклады в контур линии сильных столкновений и столкновений с рассеянием на дифракционные и классические малые углы. Показано, что слабые столкновения уменьшают действие столкновительного сужения линий и тем самым делают контур более плоским. Дифракционное рассеяние на предельно малые углы порядка 0.01 рад для типичных значений параметра сужения  $\alpha \approx 1$  вносит небольшой вклад в контур линии ( $\leq 2\%$ ), но в случае преобладания упругого рассеяния его вклад может составлять 10%.

С помощью численных расчетов обоснована применимость повсеместно используемого в линейной спектроскопии приближения при расчетах контура линий, в котором миграция заселенностей уровней в пространстве скоростей не принимается во внимание.

Показано, что вид дифференциального сечения рассеяния заметно влияет на контур линии (рис. 9), и это влияние в основном обусловлено пролетами сталкивающихся молекул на расстояниях, превышающих положение минимума потенциала межмолекулярного взаимодействия. Вариации среднего угла дифракционного рассеяния для различных молекул сказываются на контуре в значительно меньшей степени (рис. 10).

Получены количественные соотношения для контуров RS, KS (23) и sdNG (24), дающие связь между наблюдаемой столкновительной полушириной линии  $\delta_{1/2}$ , константой уширения при нулевой скорости поглощающей молекулы  $\Gamma_0$  и усредненной по скорости константой  $\gamma$ . Различие между ними в случае уширения тяжелыми газами может быть равным или большим 10%.

Предложен критерий для апробации моделей контуров, основанный на сравнении рассчитанных и измеренных в экспериментах максимальных амплитуд контуров, имеющих одинаковые ширины, а также уширенных тяжелыми и легкими возмущающими газами.

Ограничения применимости полученного приближенного контура (25), (A.1) в количественной об-

работке спектров в первую очередь связаны с выбором определенного (дисперсионного) типа межмолекулярных взаимодействий. Для других распространенных взаимодействий (диполь-дипольное, диполь-квадрупольное и т. д.), применяемых в теории уширения, а также их сочетаний, требуется вывод отдельных контуров по схеме, развитой в данной работе. Дальнейшее развитие теории может заключаться в применении и апробации более совершенных потенциалов, не основанных на мультипольном разложении. Дополнительное ограничение связано с предположением малости различия амплитуд рассеяния молекул, находящихся в верхнем и нижнем состояниях активного перехода, которое исключает из рассмотрения линии с большим столкновительным сдвигом.

Полученный контур применим для обработки большого числа линий колебательно-вращательных спектров молекул, не имеющих постоянного дипольного момента и уширенных теми же или другими молекулами без дипольного момента и нейтральными атомами. Контролируемая погрешность данного контура в несколько раз меньше систематической погрешности контуров в модели сильных столкновений, которая связана с отсутствием учета в них воздействия слабых столкновений. Это дает возможность извлечения из спектров посредством их обработки с использованием контура  $K_a$  (25), (A.1) более достоверных значений констант столкновительного уширения и в особенности сужения линий.

Автор признателен А. М. Шалагину за консультацию по ядру интеграла столкновений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-00122).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Параметры  $\Gamma_{eff}$ ,  $\alpha_{eff}$  и функция  $w(z)$  в аппроксимации контура (25) имеют вид

$$\begin{aligned} \Gamma_{eff} &= b_1\Gamma_0 + b_2\alpha + b_3\alpha\Gamma_0; & \alpha_{eff} &= c_0 + c_1\alpha + c_2\Gamma_0 + c_3\alpha\Gamma_0; \\ b_1 &= \frac{-0.0067468\beta^2 + 7.06383\beta + 1.00933}{7.11816\beta + 1}, \\ b_2 &= -0.000011358\beta^3 + 0.0000483498\beta^2 + 0.000779978\beta - 0.00270024, \\ b_3 &= 0.0000167866\beta^3 - 0.000161312\beta^2 + 0.0000725962\beta + 0.00151172, \\ c_0 &= \frac{0.0301179\beta^2 + 0.453369\beta - 0.0230161}{1.55321\beta + 1}, \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 c_1 &= \frac{-0.0190059\beta^2 + 0.517833\beta - 0.0453981}{0.573681\beta + 1}, \\
 c_2 &= -0.00152409\beta^3 + 0.00983371\beta^2 + 0.0552397\beta + 0.00846344, \\
 c_3 &= \frac{0.00798925\beta^2 - 0.0217767\beta + 0.0213937}{0.052263\beta + 1};
 \end{aligned}
 \tag{A.1}$$

$$\begin{aligned}
 w(z) \approx & \frac{0.15269784972008846 - 0.01429059277879871i}{(-1.638566939130925 + 1.3903937133246i) + z} - \frac{1.022455279362302 + 0.5341298895517378i}{(-0.7327122194675937 + 1.4139283787114099i) + z} + \\
 & + \frac{0.6543564876039407 + 1.5745917089047585i}{(0.10206925308122759 + 1.3554420881163243i) + z} + \frac{0.2156138105591975 - 0.46143197880686115i}{(1.0446775963500718 + 1.2115613850263882i) + z}.
 \end{aligned}$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Hartmann, C. Boulet, and D. Robert, *Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications*, Elsevier, Amsterdam (2008).
2. R. Ciuryło, Phys. Rev. A **58**, 1029 (1998).
3. J. Domyslawska, S. Wojtewicz, D. Lisak et al., J. Chem. Phys. **136**, 024201 (2012).
4. D. Romanini, A. A. Kachanov, and F. Stoeckel, Chem. Phys. Lett. **270**, 538 (1997).
5. W. Voigt, Sitzber. Bayer. Akad. München, Berlin **603** (1912).
6. M. Nelkin and A. Ghatak, Phys. Rev. **135**, A4 (1964).
7. С. Г. Раутиан, И. И. Собельман, УФН **90**, 209 (1966).
8. P. R. Berman, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **12**, 1331 (1972).
9. A. S. Pine and T. Gabard, J. Mol. Spectrosc. **217**, 105 (2003).
10. V. P. Kochanov, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **113**, 1635 (2012).
11. R. H. Dicke, Phys. Rev. **89**, 472 (1953).
12. M. Baranger, Phys. Rev. **111**, 497 (1958).
13. A. C. Kolb and H. Grim, Phys. Rev. **111**, 514 (1958).
14. V. Fano, Phys. Rev. **131**, 259 (1963).
15. J. Ward, J. Cooper, and E. W. Smith, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **14**, 555 (1974).
16. С. Г. Раутиан, Труды ФИАН **43**, 3 (1968).
17. R. Ciuryło, A. S. Pine, and J. Szudy, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **68**, 257 (2001).
18. B. Lance, G. Blanquet, J. Walrand, and J.-P. Boanich, J. Mol. Spectrosc. **185**, 262 (1997).
19. A. S. Pine, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **62**, 397 (1999).
20. L. Galatry, Phys. Rev. **122**, 1218 (1961).
21. М. И. Подгорецкий, А. В. Степанов, ЖЭТФ **40**, 561 (1961).
22. В. П. Кочанов, И. В. Пташник, Опт. и спектр. **89**, 736 (2000).
23. R. Wehr, A. Vitcu, R. Ciuryło et al., Phys. Rev. A **66**, 062502 (2002).
24. P. Wcisło and R. Ciuryło, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **120**, 36 (2013).
25. J.-M. Hartmann, C. Boulet, H. Tran, and M. T. Nguyen, J. Chem. Phys. **133**, 144313 (2010).
26. J.-M. Hartmann, H. Tran, N. H. Ngo et al., Phys. Rev. A **87**, 013403 (2013).
27. R. Blackmore, J. Chem. Phys. **87**, 791 (1987).
28. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, Наука, Москва (1988).
29. Ф. П. Кольченко, С. Г. Раутиан, А. М. Шалагин, Препринт ИЯФ СОАН № ИЯФ 46-72 (1972).
30. С. Г. Раутиан, Г. И. Смирнов, А. М. Шалагин, *Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул*, Наука, Новосибирск (1979).
31. *Справочник по специальным функциям*, под ред. М. Абрамовица, И. Стиган, Наука, Москва (1979). [*Handbook of Mathematical Functions*, ed. by M. Abramowitz and A. Stegun, NBS Math. Ser. 55 (1964).]
32. В. П. Кочанов, С. Г. Раутиан, А. М. Шалагин, ЖЭТФ **72**, 1358 (1977).
33. V. P. Kochanov, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **121**, 105 (2013).

34. V. P. Kochanov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112**, 1931 (2011). *Quantum Theory of Scattering*, Prentice-Hall Inc., New York (1962).]
35. C. J. Tsao and B. Curnutte, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2**, 41 (1962).
36. С. Г. Раутиан, *Опт. и спектр.* **90**, 36 (2001).
37. J. Keilson and J. T. Storer, *Quart. Appl. Math.* **10**, 243 (1952).
38. P. F. Liao, J. E. Bjorkholm, and P. R. Berman, *Phys. Rev. A* **21**, 1927 (1980).
39. P. R. Berman, G. E. M. Haverkort, and J. P. Woerdman, *Phys. Rev. A* **34**, 4647 (1986).
40. Т. Privalov and А. М. Shalagin, *Phys. Rev. A* **59**, 4331 (1999).
41. А. И. Пархоменко, А. М. Шалагин, *ЖЭТФ* **120**, 830 (2001).
42. D. A. Shapiro and A. D. May, *Phys. Rev. A* **63**, 012701 (2001).
43. Т. Ю. Ву, Т. Омуро, *Квантовая теория рассеяния*, Наука, Москва (1969). [Т. Y. Wu and Т. Ohmura,
44. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1974).
45. Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, *Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях*, Атомиздат, Москва (1979).
46. В. П. Кочанов, В. И. Стариков, *Оптика атмосферы и океана* **14**, 837 (2001).
47. F. M. Mourits and F. N. A. Rummens, *Canad. J. Chem.* **55**, 3007 (1977).
48. В. П. Кочанов, С. Г. Раутиан, А. М. Шалагин, *ЖТФ* **49**, 2013 (1979).
49. В. П. Кочанов, *Опт. и спектр.* **89**, 743 (2000).
50. V. P. Kochanov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112**, 2762 (2011).
51. В. П. Кочанов, *Оптика атмосферы и океана* **24**, 275 (2011).