

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

С.Д. Творогов

СВЯЗЬ СДВИГА ЦЕНТРА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ И АСИММЕТРИИ ЕЕ КРЫЛЬЕВ

Показана связь между сдвигами центра спектральной линии и периферией её контура.

Полуширина γ и сдвиг ε центра ω_0 спектральной линии — предмет многочисленных измерений и расчетов [1–7], и обычно γ и ε входят в прекрасно себя зарекомендовавшее при описании центральной части линии (здесь и далее имеются в виду столкновения молекул и достаточно разреженный газ) симметричное лоренцовское выражение

$$f \sim \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0 - \varepsilon)^2 + \gamma^2}, \tag{1}$$

где ω — частота поля, с f ассоциируется контур отдельной линии.

Менее основательно изучена асимметрия контура [8, 9]. Теперь речь, разумеется, должна идти о его периферии, и может сложиться впечатление, что асимметрия, с одной стороны, и полуширина и сдвиг, с другой — вещи совершенно независимые.

Однако на самом деле связаны они весьма тесно, и явствует это из совершенно общего определения коэффициента поглощения $\kappa(\omega)$.

Далее рассматривается стандартное

$$\kappa(\omega) \sim \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^\infty dt (\exp i\omega t) \operatorname{Sp} \rho S^{-1}(t) M S(t) M, \tag{2}$$

где $S(t)$ и ρ — оператор эволюции (t — время) и Гиббсовская матрица плотности для точного гамильтониана H (взаимодействующая с полем («активная») молекула + «буферные» молекулы + центры масс + межмолекулярное взаимодействие U), M — дипольный момент «активной» молекулы, и Sp — операция, «шпур» по всем переменным H . С проблемой (2) связано кинетическое уравнение [10, 11]

$$\rho^{(1)} M + i\omega Q(\omega) = (1/i\hbar) \hat{L}_1 Q + \hat{\Gamma}(\omega) Q$$

с супероператором релаксации

$$\hat{\Gamma} = \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty dt \operatorname{Sp}' \hat{L} (1 - \hat{P}) \left(\exp i\omega t + \frac{t}{i\hbar} (1 - \hat{P}) \hat{L} \right) (1 - \hat{P}) \hat{L}' R. \tag{3}$$

Оператор Q — по переменным «активной» молекулы с гамильтонианом H_0 , матрицей плотности $\rho^{(1)}$ и квантовыми индексами a, b, \dots — определен так, что $\kappa(\omega) = \sum_a Q_{ab} M_{ab}$. Величину $Q_{ab} M_{ab} \equiv \kappa_j$ можно

назвать «коэффициентом поглощения отдельной линией с центром ω_j ». Термин этот не означает «некое приближение» (например, игнорирование возможной интерференции квантовых состояний) — просто в Sp из (2) выделяется суммирование по квантовым индексам H_0 ; j — объединение их для соответствующего перехода.

В (3) символом « \wedge » отмечены супероператоры; если x и y — обычные операторы с матричными элементами x_{ab} и y_{ab} , то равенство $y = \hat{\Gamma} x$ есть $y_{ab} = \sum_{a'b'} \Gamma_{ab,a'b'} x_{a'b'}$. Далее, $\hat{L}_1 x = [H_0, x]$,

$\hat{L} x = [H, x]$, $\hat{L}' x = [U, x]$ с обобщением « \wedge » на произвольные операторы; R — матрица плотности подсистемы «буферные» молекулы + центры масс и Sp' — шпур по ее переменным; супероператор проектирования $\hat{P} x = P \operatorname{Sp}' x$, собственно, и гарантирует точное кинетическое уравнение [10–13].

Последующую идею, если обсуждать физическую сторону задачи, проще продемонстрировать для диагональных $\Gamma_{ab,a'b'} = \Gamma_{ab}\delta_{aa'}\delta_{bb'}$, что означает «отсутствие интерференции». Впрочем, как будет видно далее, приближение это совершенно не меняет общих выводов. Теперь же $\Gamma_{ab}(\omega) = \Gamma'_{ab}(\omega) + i\Gamma''_{ab}(\omega)$, и контур j -й линии, когда опущено слагаемое «сумма частот» (приближение, весьма характерное для оптических длин волн),

$$f'_i(\omega) = \frac{\Gamma'_i(\omega)}{(\omega - \omega_j - \Gamma''_j(\omega))^2 + \Gamma'^2_j(\omega)}. \quad (4)$$

Связь (4) и (1) очевидна: при резонансе ($\omega = \omega_j$)

$$\Gamma'_j(\omega_j) = \gamma_j, \quad \Gamma''_j(\omega_j) = \varepsilon_j. \quad (5)$$

Стандартное аналитическое продолжение (3) по ω порождает в верхней комплексной полуплоскости регулярную функцию, что, вместе со следующими из (2)–(4) свойствами $\Gamma'_j(-\omega) = \Gamma'_j(\omega)$ и $\Gamma''_j(-\omega) = -\Gamma''_j(\omega)$, дает

$$\Gamma''_j(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Gamma'_j(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (6)$$

Как и в дисперсионных соотношениях электродинамики [14], именно (6) имеет прагматическое значение — ведь по физическому смыслу (5) всегда $\Gamma'_j > 0$, а Γ''_j может иметь разные знаки. Интеграл (6) превращается в римановский вычитанием $\Gamma'_j(\omega)$ из $\Gamma'_j(\omega')$, и тогда по (5) для сдвига линии появится выражение

$$\varepsilon_j = \frac{2\omega_j}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Gamma'_j(\omega) - \gamma_j}{\omega^2 - \omega_j^2} d\omega. \quad (7)$$

Как показывает анализ, в (4) можно $\Gamma''_j(\omega)$ заменить на ε_j при любых смещенных частотах ($\omega = \omega_j$), и поэтому $\Gamma''_j(\omega)$ существенна лишь при резонансе ($\omega = \omega_j$). Отсюда очевидна ведущая роль $\Gamma'_j(\omega)$ в построении контура линии.

И теперь можно сформулировать главный результат, интерпретирующий (7): спектральные свойства профиля линии (а асимметрия — неперменный ее элемент) определяют сдвиг центра линии.

Это утверждение можно сделать очень наглядным, если воспользоваться приближением [10] для кинетического уравнения: $\Gamma'_j = I_j(\xi) + \xi^2 \Gamma_j^{(\pm)}(|\xi|)$ с $\xi = \omega - \omega_j$, знаки (\pm) подчеркивают, что Γ'_j , вообще говоря, различна слева и справа от $\xi = 0$. Четная $I_j(\xi)$ при относительно малом ξ ($|\xi| < \gamma_j$) будет $\gamma_j + O(\xi^2)$, и здесь же $\Gamma_j^{(\pm)} = O(1/\gamma_j)$. Нет поэтому никаких математических проблем с точкой $\xi = 0$ и

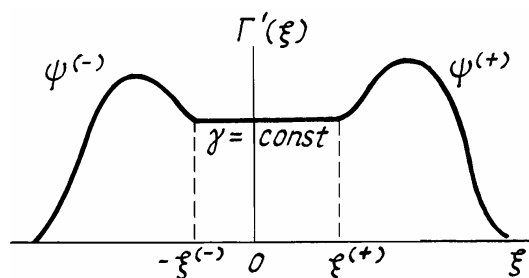
представлением $\int_{-\infty}^{\infty} d\xi = \int_0^{\infty} d\xi + \int_{-\infty}^0 d\xi$ с последующей заменой $\xi \rightarrow -\xi$ во втором интеграле (после интегрирования по ξ , разумеется, $\int_{-\infty}^{\infty} d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi$).

Физический смысл слагаемых Γ'_j различается весьма четко [10]: первое превалирует при малых $|\xi|$, второе — при больших. Это и предоставляет возможность построить сплайн, соединяющий асимптотики «большие и малые смещенные частоты» [10]; иллюстрация его приведена на рисунке.

После таких несложных преобразований (дополнительное приближение $2\omega_j / (2\omega_j + \xi) \approx 1$ очевидно) из (7) получится

$$\varepsilon_j = \frac{\gamma_j}{\pi} \ln \frac{\xi_j^{(+)}}{\xi_j^{(-)}} + \frac{1}{\pi} \int_{\xi_j^{(+)}}^{\infty} \frac{\Psi_j^{(+)}(\xi) d\xi}{\xi} - \frac{1}{\pi} \int_{\xi_j^{(-)}}^{\infty} \frac{\Psi_j^{(-)}(\xi) d\xi}{\xi}. \quad (8)$$

Формула (8) делает связь сдвига и асимметрии явной: при $\xi_j^{(+)} = \xi_j^{(-)}$ и $\psi_j^{(+)} = \psi_j^{(-)}$ величина $\varepsilon_j = 0$; обратное тоже верно: $\varepsilon_j \neq 0$ гласит о том, что крылья линий справа и слева от $\xi = 0$ различны. Асимметрия при этом связана с крыльями линий — ведь, как уже подчеркивалось, I_j — симметричная относительно $\xi = 0$ функция.



Экспериментальным свидетельством в пользу (8) будет эмпирическая аппроксимация вида $\varepsilon_j = \alpha_j - \beta$ из [15], где подвергнуты статистическому анализу данные о полуширинах и сдвигах центров линий в спектре паров воды с N_2 , O_2 , Ar в качестве буферного газа. Постоянные α и β вполне могут быть истолкованы в терминах (8).

На общий вывод о связи сдвига центра линии и асимметрии ее крыльев никак не повлияет интерференция квантовых состояний, когда нельзя игнорировать недиагональные матричные элементы (3). Действительно, главный прием анализа — дисперсионные соотношения, и для вывода их достаточно лишь то, что (3) — интеграл типа Фурье с интегрированием по полубесконечному интервалу. За этим, как известно [14, 16], стоит принцип причинности, что существенно для вывода кинетического уравнения — математические аргументы тому есть в [10–13]. Интерференция состояний, как утверждает анализ (3), не меняет и этого свойства симметрии, что присуще I_j , т.е. интеграл (7) по-прежнему определен периферией контура.

1. Hartmann J.M., Taine J., Bonamy J. et al. //J. Chem. Phys, 1987. V. 86. P. 144–156.
2. Labani B., Bonamy J., Robert D. et al. //J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 2781–2789.
3. Davies R.W., Oli B.A. //JQSRT. 1978. V. 20. P. 95–120.
4. Gamache R.R., Davies R.W. //Appl. Opt. 1983. V. 22. P. 4013–4019.
5. Rosenmann L., Hartmann J.M., Perrin M.Y., Taine J. //Appl. Opt. 1988. V. 27. P. 3902–3907.
6. Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. //Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 11. С. 1186–1189.
7. Гроссман Б.Э., Броуэлл Э.В. и др. //Оптика атмосферы. 1990 Т. 3. № 7. С. 675–690.
8. Menout V., Doucen R.L., Boulet C. //Appl. Opt. 1987. V. 26. P. 554–562.
9. Menout V., Doucen R.L., Boulet C. //Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 5183–5189.
10. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 215 с.
11. Творогов С.Д. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 13–26.
12. Zwanzig R.W. //J. Chem. Phys. 1960. V. 3. P. 338–361.
13. Fano U. //Pliys. Rev. 1963. V. 131. P. 259–271.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: ГИТТЛ, 1975. 532 с.
15. Grossmann B.E., Browell E.V. //J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 136. P. 264–294.
16. Нуссенцвейг Х. Причинность и дисперсионные соотношения. М.: Мир, 1976. 461 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
21 ноября 1991 г.

S. D. Tvorogov. Relation between the Spectral Line Shift and the Line Wings Asymmetry.

The relationship is shown to exist between the values of the spectral line shift and the integral of the line contour over frequencies corresponding to the line wings.