

ВЛИЯНИЕ ДИФРАКЦИИ МОЛЕКУЛ
НА СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЕ СУЖЕНИЕ ЛИНИЙ

© 2000 г. В. П. Кочанов

Институт оптики атмосферы Сибирского отделения РАН, 634055 Томск, Россия

E-mail: lso@asd.tomsk.su

Поступила в редакцию 27.12.1999 г.

В окончательной редакции 22.05.2000 г.

Получена новая модель контура линии, одновременно учитывающая сильные и слабые по скоростям столкновения, приводящие к столкновительному сужению линий. Показано, что параметры столкновительного сужения и уширения, извлекаемые из обработки экспериментальных контуров на основе стандартной модели сильных столкновений, практически не содержат вклада дифракционного рассеяния молекул на частицах буферного газа. Предложенная модель контура позволяет проводить корректные сопоставления результатов измерений частот интеграла столкновений с помощью методов линейной и нелинейной спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

Сужение линий с ростом давления уширяющего газа [1, 2], обусловленное упругими столкновениями с изменением скорости, уверенно регистрируется для большинства линий ИК поглощения различных молекул с помощью лазерных и фурье-спектрометров высокого разрешения (см., например, [3, 4]), а для некоторых линий этот эффект весьма значителен [5, 6]. Возросшая за последние годы точность экспериментов, в которых контур линии регистрируется с отношением сигнал/шум, составляющим 10^3 – 10^4 [3, 4, 7], привела к тому, что в качестве стандартных теоретических моделей контура взамен контура Фойгта используются учитывающие сужение линии модели сильных [8–10] и слабых [9–11] по скоростям столкновений.

Данные модели не содержат в явном виде параметра, характеризующего эффективную величину изменения скорости при столкновениях, и несмотря на противоположный смысл (средняя величина изменения скорости в модели сильных столкновений полагается равной наиболее вероятной скорости, а для диффузионной модели слабых столкновений она стремится к нулю), эти модели трудноразличимы, поскольку при обработке с их помощью одного и того же экспериментального контура извлекаемые параметры уширения и сужения весьма близки, равно как и форма соответствующих теоретических контуров [3]. В работе [10] был получен контур линии, объединяющий модели сильных и слабых столкновений, однако его использование затруднено вследствие практической неразличимости указанных моделей, приводящей к сильной корреляции параме-

тров сужения за счет сильных и слабых столкновений.

Причиной отмеченной неразличимости этих двух моделей является их в равной мере неполное соответствие характеру реального рассеяния взаимодействующей с излучением молекулы на частицах уширяющего газа. В действительности, как было установлено в теоретических исследованиях ядра интеграла столкновений $A(v, v_1)$, задающего плотность вероятности изменения в единицу времени скорости v_1 поглощающей молекулы на величину $\Delta = v - v_1$, форма ядра задается тремя составляющими, определяемыми дифракционным рассеянием, рассеянием на классические малые углы и сильными столкновениями с рассеянием на углы порядка 1 рад [12–14].

Средний угол θ_{dif} рассеяния, связанного с дифракцией молекулы на частице буферного газа, определяется как отношение длины волны де Бройля λ к эффективному радиусу межмолекулярного взаимодействия. В качестве последнего обычно используется радиус Вайскопфа ρ_w , задающий границу прицельных параметров, при которых происходит эффективное уширение линий. Таким образом, порядок величины θ_{dif} задается соотношениями

$$\theta_{\text{dif}} = \frac{\lambda}{\rho_w} = \frac{\hbar}{\mu \bar{u} \rho_w} = \frac{\hbar}{\rho_w \sqrt{2\mu k_B T}},$$

где μ – приведенная масса, $\bar{u}$ – наиболее вероятная скорость в системе центра масс, k_B – постоянная Больцмана. Для поглощающей и возмущающей молекул с массой ~ 20 а. е., $T = 300$ К и $\rho_w \sim 8$ Å [15] величина θ_{dif} составляет 10^{-2} , т.е. среднее изменение скорости при дифракционном рассеянии есть

величина порядка 1% от величины наиболее вероятной скорости. Оценки среднего угла рассеяния на классические малые углы дают $\theta_c \sim U/(k_B T)$ [13], где U – величина потенциала межмолекулярного взаимодействия на расстоянии $\sim \rho_w$. Обычно $\theta_c \sim 0.1$ рад. В работах [12–14, 16] показано, что физически оправданной аппроксимацией части ядра интеграла столкновений, связанной с дифракционным рассеянием и рассеянием на классические малые углы, для задач нелинейной спектроскопии является разностное ядро

$$A(\zeta) = 4.52n\bar{u}\rho_w^2(2\Delta)^{-1} \left[e^{-|\zeta|/\Delta} + \frac{0.0635}{(1 + |\zeta|/\Delta_1)^{4/3}} \right]; \quad (1)$$

$$\Delta = 0.944\hbar/(m\rho_w), \quad \Delta_1 = 4.44\hbar/(m\rho_w),$$

$$\rho_w = \left(\frac{3\pi C}{8\hbar\bar{u}} \right)^{1/5},$$

$$\zeta = v - v_1, \quad m \gg \mu.$$

Здесь m – масса поглощающей молекулы, C – константа ван-дер-Ваальса, v, v_1 – проекции скоростей на направление волнового вектора. Формула (1) получена в результате численного решения квантовой задачи рассеяния на дисперсионном потенциале линейной молекулы на атоме в приближении эйконала [13, 17]. Для одинаковых масс поглощающей молекулы и возмущающей частицы $\Delta = 1.32\hbar/(m\rho_w)$ [12]. Из (1) видно, что основной вклад в амплитуду ядра дает его дифракционная часть, а отношение площадей его узкого и широкого компонентов составляет 1.116. Экспоненциальная составляющая ядра (1) использовалась для расчетов нелинейной зависимости ширины нелинейных резонансов от давления в области малых давлений < 0.2 Торр [16]. Результаты независимых от эксперимента расчетов, выполненных исходя из данных о потенциале межмолекулярного взаимодействия, хорошо согласуются с экспериментом [16, 18], что свидетельствует о чувствительности метода нелинейных резонансов применительно к измерению характеристик дифракционного рассеяния. Произведенная в [15] с помощью теории [16, 17] обработка экспериментальных данных по уширению нелинейных резонансов в газах CH_4 , CO_2 , SF_6 и OsO_4 низкого давления продемонстрировала возможность извлечения из спектроскопических данных таких характеристик как радиус Вайскопфа, константа ван-дер-Ваальса, средний угол дифракционного рассеяния и полное сечение рассеяния.

Важно отметить, что в экспериментах по уширению нелинейных резонансов в области малых давлений, а также в экспериментах по фотонному эхо [19] непосредственно измеряется частота ухода интеграла столкновений v [9, 10, 13, 14], значительный вклад в величину которой дает дифрак-

ционное рассеяние [17]. Используя эти данные вместе с независимо измеренной столкновительной полушириной линии γ , связанной с частотами ухода и прихода ($\tilde{v}$) интеграла столкновений посредством точного соотношения $\gamma = v - \tilde{v}$ [13], можно определять величину $\tilde{v}$, задающую степень столкновительного сужения неоднородно уширенного контура линии, которая измеряется в экспериментах по сужению Дике и оценивается с помощью соотношения $\tilde{v}_{\text{dif}} = \bar{v}^2/(2D)$ [8, 13], где D – коэффициент диффузии взаимодействующей с излучением молекулы в буферном газе.

Сопоставления величин $\tilde{v}$, определенных с помощью соотношения $\tilde{v} = v - \gamma$ на основании данных по уширению нелинейных резонансов [15] и полученных в экспериментах по сужению линий, которые хорошо согласуются с расчетными величинами $\tilde{v}_{\text{dif}}$ (пример такого сопоставления приведен в конце раздела 1), показывают, что частоты прихода, определенные из данных по нелинейным резонансам для различных молекул, в несколько раз превышают величины $\tilde{v}$, полученные из обработки суженных линий, и расхождение находится далеко за пределами ошибок измерений. Данный факт указывает на необходимость анализа роли дифракции молекул в столкновительном сужении линий. А именно логичным шагом представляется явный учет дифракционного рассеяния в форме (1) в задаче о столкновительном сужении линий.

Цель данной работы состоит в выводе формулы для контура линии линейного по интенсивности поглощения, которая наряду с сильными столкновениями в явном виде учитывает дифракционное рассеяние на малые углы, и анализе на ее основе проявлений последнего в эффекте сужения Дике.

КОНТУР ЛИНИИ

При выводе выражения для контура линии будем исходить из кинетического уравнения для недиагонального элемента матрицы плотности среды в линейном по полю приближении (см., например, [13]):

$$[\Gamma - i(\Omega - kv)]\rho(v) - \hat{S} = iVnW(v), \quad (2)$$

$$V = \frac{dE}{2\hbar}, \quad W(v) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\bar{v}} \exp[-(v/\bar{v})^2];$$

$$\bar{v} = \sqrt{2k_B T/m},$$

где $\rho(v)$ – недиагональный элемент матрицы плотности невырожденного перехода или с точностью до множителя его поляризация, $\hat{S}$ – инте-

грал столкновений, V – частота Раби, $W(v)$ – максвелловское распределение по скоростям, $\bar{v}$ – наиболее вероятная скорость, Γ – константа радиационного затухания перехода, n – плотность поглощающих излучение молекул, d – дипольный момент перехода, E – амплитуда электрического поля световой волны, k – волновое число излучения, $\Omega = \omega - \omega_0$ – отстройка частоты излучения ω от собственной частоты перехода ω_0 . Интеграл столкновений

$$\hat{S} = -v\rho(v) + \int_{-\infty}^{\infty} A(v, v_1)\rho(v_1)dv_1$$

в соответствии с основной идеей работы выбираем в виде суммы трех составляющих, первое из которых описывает уход молекулы из интервала скоростей вблизи скорости v , осуществляемый с вероятностью в единицу времени (частотой ухода) v , второе слагаемое задает приход в данный интервал скоростей за счет дифракционного рассеяния с вероятностью (дифракционной частотой прихода) $\tilde{v}_1$, а третье обеспечивает приведение распределения по скоростям к равновесному и является известным членом прихода интеграла столкновений в модели сильных по скоростям столкновений:

$$\hat{S} = -v\rho(v) + \frac{\tilde{v}_1}{2\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|v-v_1|/\Delta} \rho(v_1)dv_1 + \tilde{v}_2 W(v) \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v_1)dv_1. \quad (3)$$

Искомая величина в задаче (2), (3) есть работа поля P , т.е. число актов поглощения в единицу времени, с точностью до множителя являющаяся коэффициентом поглощения излучения,

$$P(\Omega) = 2\text{Re} \left[iV^* \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v)dv \right]. \quad (4)$$

Производя двустороннее преобразование Лапласа уравнений (2)–(4) и пренебрегая малой для молекул величиной Γ , для лапласовского образа $R(s)$ недиагонального элемента матрицы плотности имеем уравнения

$$kR'(s) + \left[\Omega + iv - \frac{i\tilde{v}_1}{1 - (\Delta s)^2} \right] R(s) - i\tilde{v}_2 e^{(s\bar{v}/2)^2} R(i0) = -Vne^{(s\bar{v}/2)^2}; \quad P = 2\text{Re} iV^* R(i0). \quad (5)$$

Решением (5) после замены $-2\pi|V|^2 n \rightarrow S$, где S – интенсивность линии, является следующее вы-

ражение для коэффициента поглощения:

$$k(\Omega) = \frac{S}{\sqrt{\pi}k\bar{v}} \text{Re} \frac{w_{\text{at}}}{1 - \sqrt{\pi}\tilde{v}_2 w_{\text{at}}/(k\bar{v})}, \quad (6)$$

$$w_{\text{at}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp \left[-t^2 - 2 \frac{v - i\Omega}{k\bar{v}} t + \frac{\tilde{v}_1}{\theta k\bar{v}} \arctg 2\theta t \right] dt,$$

$$\theta = \Delta/\bar{v}.$$

В отсутствие дифракционного рассеяния ($\tilde{v}_1 = 0$) функция w_{at} есть интеграл вероятности от комплексного аргумента:

$$w_{\text{at}} = w \left(\frac{\Omega + iv}{k\bar{v}} \right), \quad w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{z - t} dt,$$

и выражение (6) сводится к стандартному контуру линии в модели сильных по скоростям столкновений [8–10]:

$$k(\Omega) = \frac{S}{\sqrt{\pi}k\bar{v}} \text{Re} \frac{w(z)}{1 - \sqrt{\pi}\tilde{v}_2 w(z)/(k\bar{v})}, \quad (7)$$

$$z = \frac{\Omega + iv}{k\bar{v}}.$$

Ввиду того что основная величина интеграла w_{at} в (6) образуется при $t < 3$, а величина $\theta \sim \theta_{\text{dif}} \sim 0.01$, достаточно хорошим приближением при расчетах w_{at} будет являться разложение $\arctg x \approx x - x^3/3$. Качество этого диффузионного [13] приближения оценено в работе [16] при расчетах ширины нелинейных резонансов в области низких давлений. Если же при разложении $\arctg x$ оставить только первый линейный член, то тогда в более грубом, но зато наглядном приближении $k(\Omega)$ (6) сводится к выражению (7), в котором $z = [\Omega + i(v - \tilde{v}_1)]/(k\bar{v})$. Данное приближение становится вполне строгим в области больших давлений уширяющего газа либо в крыльях линии, когда область существенных t в подынтегральном выражении для w_{at} в (6) будет определяться затуханием, связанным не с квадратичным, а с линейным по t членом: $t < 10/|z| \ll 1$. Отсюда в пределе больших давлений получаем

$$k(\Omega) = \frac{S}{\pi\Omega^2 + \gamma^2}, \quad \gamma = v - \tilde{v}_1 - \tilde{v}_2, \quad (8)$$

где γ является однородной столкновительной полушириной линии.

Аппроксимация $\arctg x$ посредством отрезков парабол на интервалах $[x_{n-1}, x_n]$, охватывающих всю существенную область интегрирования по t в (6), позволяет выразить w_{at} в виде суммы интегралов вероятностей от различных аргументов с определенными коэффициентами и помещена в

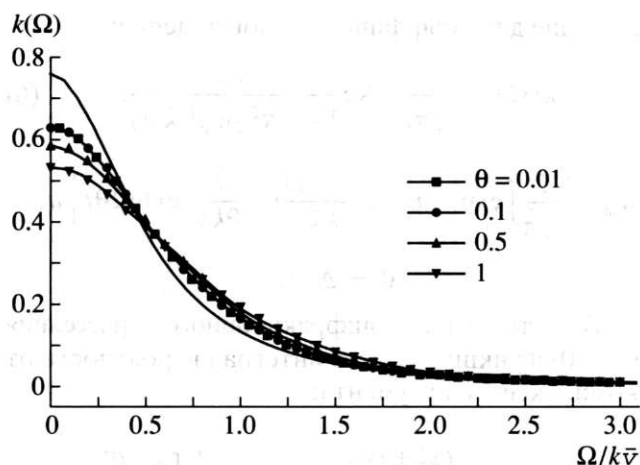


Рис. 1. Форма контура линии в модели, учитывающей сильные и слабые столкновения (6), при различных значениях параметра θ , задающего среднее изменение скорости при слабых столкновениях. Сплошная кривая отвечает модели сильных столкновений (7), точки на графиках соответствуют расчетам по формуле (6); $v = k\bar{v}$, $\xi_1 = \xi_2 = 0.45$.

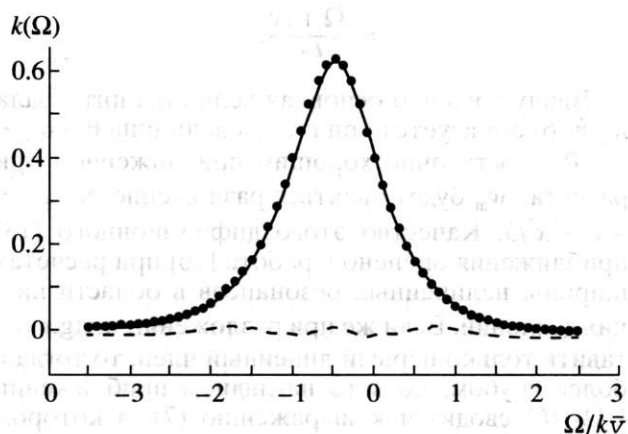


Рис. 2. Результаты подгонки модели сильных столкновений (7) (сплошная кривая) к расчетному контуру (6) (точки). Нижняя штриховая кривая соответствует разности контуров (6) и (7), умноженной на 100. $v/k\bar{v} = 1$, $v_1/v = 0.45$, $v_2/v = 0.45$, $\theta = 0.1$.

приложении вместе с соответствующим выражением для $w_{\text{ат}}$. Использование последнего значительно ускоряет численные расчеты (6) при ограничении приемлемой относительной погрешностью $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$.

Таким образом, схематично механизм срабатывания дифракционного рассеяния заключается в уменьшении частоты ухода интеграла столкновений v на величину, равную скорости прихода $\tilde{v}_1$ в заданный интервал скоростей. Поскольку при малых давлениях, при которых наблюдается максимальное сужение ($\gamma \approx 0.1 k\bar{v}$), столкновительная

добавка к полной ширине неоднородно уширенного контура мала, то обусловленное дифракцией сужение незначительно, и основным фактором, создающим сужение линии, являются сильные по скоростям столкновения.

Расчетные контуры $k(\Omega)$ (6) при различных значениях параметра θ приведены на рис. 1 в сравнении контуром линии в модели сильных по скоростям столкновений (7), построенным для значений γ (8) и безразмерного параметра сужения $\alpha = (\tilde{v}_1 + \tilde{v}_2)/\gamma$, соответствующих взятым для построения (6) значениям частот v , $\tilde{v}_1$, $\tilde{v}_2$, задающим сильно выраженное сужение линии. Из рис. 1 видно, что контур (7) сужен значительно больше, нежели контуры (8). Также видно, что при малых $\theta < 0.1$ контур (6) практически не зависит от величины изменения скорости вследствие дифракционного рассеяния. Поэтому при обработке эксперимента с помощью модели (6) естественно не рассматривать величину Δ в качестве подгоночного параметра, а следует задавать ее с помощью соотношения (1).

Из приведенных результатов расчетов и обсуждения механизма проявления дифракционного рассеяния в уширении линий следует, что “скрытый” характер действия дифракционного рассеяния приводит к систематической погрешности определения параметра сужения линии и частоты ухода интеграла столкновений с помощью стандартной модели сильных столкновений. Действительно, относительная разность параметров сужения для модели (6), учитывающей слабые и сильные (soft-hard) столкновения, и модели (7), принимающей во внимание только сильные столкновения, всегда положительна и может быть велика в случае сильно выраженного сужения Дике и преобладания дифракционного рассеяния:

$$\alpha_{\text{sh}} = \frac{\tilde{v}_1 + \tilde{v}_2}{v - \tilde{v}_1 - \tilde{v}_2}, \quad \alpha_h = \frac{\tilde{v}_2}{v - \tilde{v}_2}, \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{sh}}/\alpha_h - 1 = \frac{\xi_1}{\xi_2} / (1 - \xi_1 - \xi_2) > 0, \quad \xi_{1,2} \equiv \tilde{v}_{1,2}/v.$$

Другими словами, параметр сужения α_h , определяемый с помощью модели сильных по скоростям столкновений из экспериментов, всегда меньше “полного” параметра сужения α_{sh} (9), на основе которого по указанной во введении схеме можно определить правильное значение частоты ухода интеграла столкновений, включающее вклад дифракции. Данный вывод подтверждается результатами подгонки по методу наименьших квадратов контура в модели сильных столкновений (7) к расчетным значениям формы линии (6), рассматриваемым в качестве эксперимента (рис. 2). В таблице помещены полученные в результате подгонки зна-

Параметры уширения γ_{exp} и сужения α_{exp} , следующие из подгонки контура в модели сильных столкновений (7) к расчетным контурам (6), учитывающим сильные и слабые столкновения

ξ_1, ξ_2	$\gamma_{\text{exp}}/k\bar{v}$	$\gamma/k\bar{v}$ (8)	α_{exp}	$\bar{v}_2/\gamma$ (8)	α_{sh} (9)
$\xi_1 = \xi_2 = 0.45$	0.1013 ± 0.0002	0.1	4.3533 ± 0.0018	4.5	9
$\xi_1 = 0.75$ $\xi_2 = 0.15$	0.1032 ± 0.0006	0.1	1.3197 ± 0.0039	1.5	9

чения параметров $\gamma_{\text{exp}} = v - \bar{v}_2$ и $\alpha_{\text{exp}} = \bar{v}_2/\gamma_{\text{exp}}$ в сравнении с параметрами γ (8) и α_{sh} (9), рассчитанными исходя из заданных v , $\bar{v}_1$, $\bar{v}_2$. При проведении расчетов параметр θ полагался равным 0.1, и параметр $v = k\bar{v}$. Из таблицы следует, что различие в расчетном и определенном из подгонки параметрах сужения для данного случая ярко выраженного сужения весьма велико и еще более увеличивается с ростом относительного вклада дифракционного рассеяния (вторая строка таблицы). В то же время константа столкновительного уширения γ , как и следовало ожидать из обсуждения (6), (7), практически (в пределах нескольких процентов) не зависит от дифракции частиц. Близость величин α_{exp} и помещенных в пятом столбце расчетных величин $\alpha = \bar{v}_2/(v - \bar{v}_1 - \bar{v}_2)$ означает фактическое переопределение частоты ухода интеграла столкновений в результате такой подгонки (т.е. применения в обработке экспериментов модели сильных столкновений), которое следует принимать во внимание при сопоставлении экспериментальных данных по v , полученных методом нелинейных резонансов [15, 16] и извлекаемых из обработки суженных линий с помощью стандартных моделей сильных и слабых по скоростям столкновений.

Проиллюстрируем данный момент на примере сопоставления экспериментов по уширению нелинейного резонанса на линии $P(7)$, $\lambda = 3.39$ мкм полосы v_2 CH_4 давлением собственного газа [20–22] и данных [23] по неоднородно уширенному контуру той же линии, испытывающей сужение Дике. Произведенная в [23] обработка эксперимента с помощью модели сильных по скоростям столкновений дает $\gamma/p = 3.07 \pm 0.29$ МГц/Торр, где p – давление метана, и $\alpha_{\text{exp}} = 0.75 \pm 0.72$. Параметр α_{exp} в соответствии с проведенным выше обсуждением результатов подгонки контура (7) к расчетным значениям (6) можно в приемлемом приближении интерпретировать как отношение $\bar{v}_2/\gamma$. Прямые измерения частоты ухода интеграла столкновений дают $v/p = 16.3 \pm 0.6$ [20; 15 ± 1 [21] и 16 [22] МГц/Торр. Используя данные [20] и коэффициент уширения γ/p в области больших давлений [23], для параметра сужения α_{sh} (9), учитывая одновременно сильные и слабые столкновения, получаем $\alpha_{\text{sh}} = (\bar{v}_1 + \bar{v}_2)/\gamma = 4.31 \pm 0.57$,

т.е. значение, значительно превышающее измеренную в [23] величину $\alpha_{\text{exp}} \approx \bar{v}_2/\gamma \approx 1$. Из сопоставления двух последних величин можно оценить соотношение вкладов в частоту прихода интеграла столкновений дифракционного рассеяния и рассеяния на классические большие углы (сильных столкновений): $\bar{v}_1/\bar{v}_2 \approx 3\text{--}4$. Таким образом, в данном случае вклад дифракционного рассеяния в частоту ухода v является определяющим, но почти полностью скрытым в измерениях сужения неоднородно уширенной линии.

Отметим, что наблюдаемое во многих экспериментах по сужению Дике хорошее соответствие определяемой из подгонки модели сильных по скоростям столкновений к экспериментальным контурам частоты прихода $\bar{v}_2$ расчетной ве-

личине $\bar{v}_{\text{dif}} = \bar{v}^2/(2D)$ [8, 13], где D – коэффициент диффузии, означает, что в диффузии дифракционное рассеяние также не проявляется, что заранее достаточно очевидно, учитывая известную связь коэффициента диффузии, транспортного и дифференциального сечений рассеяния [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенного рассмотрения роли дифракции молекул в сужении неоднородно уширенных линий следует, что слабые столкновения с рассеянием на дифракционные углы лишь на несколько процентов влияют на величину коэффициента столкновительного уширения и столь же мало проявляются в величине параметра сужения, извлекаемого путем подгонки к эксперименту контура линии в модели сильных столкновений. Таким образом, использование для обработки экспериментов по сужению линий моделей сильных и слабых по скоростям столкновений вполне оправдано с точки зрения измерения констант уширения и коэффициентов диффузии, также нечувствительной к дифракции частиц. В то же время данные модели непригодны для определения частоты ухода интеграла столкновений, значительный вклад в которую дает дифракция.

Применение в обработке суженных линий модели (6), в явном виде учитывающей дифракционное рассеяние, в принципе позволяет извлекать информацию о полной частоте ухода, непосред-

ственно измеряемой методами нелинейных резонансов и фотонного эха, а также рассчитываемой теоретически [17]. Тем самым появляется возможность сопоставления результатов, полученных различными методами линейной и нелинейной спектроскопии, что может найти применение в более точном восстановлении параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, при обработке высокоточных данных по контурам в области давлений, где существенно неоднородное уширение, модель (6) дает более правильные значения для столкновительной ширины линии, свободные от небольшой систематической ошибки, связанной с учетом дифракции молекул в моделях сильных и слабых столкновений.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Разобьем полуось $[0, \infty)$ на последовательность интервалов $\{[x_{n-1}, x_n]\}$, $n = 0 - N$; $[x_N, \infty)$. На первых N интервалах используем аппроксимацию $\arctg x$ в виде

$$y_n(x) = a_n + b_n(x - x_{n-1}) - c_n(x - x_{n-1})^2. \quad (10)$$

Для коэффициентов разложения (10) имеем следующие выражения:

$$a_n = \arctg x_{n-1}, \quad b_n = 1/(1 + x_{n-1}^2),$$

$$c_n = \left(\frac{x_n - x_{n-1}}{1 + x_{n-1}^2} - \arctg \frac{x_n - x_{n-1}}{1 + x_{n-1}^2} \right) / (x_n - x_{n-1})^2.$$

На последнем интервале $[x_N, \infty)$ полагаем $y_{N+1} = \pi/2$. В результате интеграл w_{at} (6) сводится к конечной сумме

$$w_{at} = \sum_{n=1}^N e^{\beta d_n / \theta + \varphi_n^2} \left[\operatorname{erfc} \left(\varphi_n + \frac{1}{2} q_n x_{n-1} / \theta \right) - \operatorname{erfc} \left(\varphi_n + \frac{1}{2} q_n x_n / \theta \right) \right] / q_n +$$

$$+ e^{\pi \beta / (2\theta) + \varphi^2} \operatorname{erfc} \left(\varphi + \frac{1}{2} x_N / \theta \right),$$

$$\operatorname{erfc}(z) = e^{-z^2} w(iz) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-t^2} dt,$$

$$\beta = \frac{\tilde{v}_1}{k\bar{v}}, \quad \varphi = \frac{v - i\Omega}{k\bar{v}},$$

$$d_n = a_n - b_n x_{n-1} - c_n x_{n-1}^2, \quad q_n = \sqrt{1 + 4c_n \beta \theta},$$

$$\varphi_n = (\varphi - r_n \beta) / q_n, \quad r_n = b_n + 2c_n x_{n-1},$$

$$n = 1, 2, \dots, N.$$

Выбор $\{x_n\} = \{0, 0.17, 0.31, 0.45, 0.6, 0.76, 0.95, 1.15, 1.39, 1.66, 1.98, 2.38, 2.9, 3.55, 4.42, 5.7, 7.5, 8.3, 11.6, 17.2, 28, 52, 120\}$, $n = 0-22$ — позволяет аппроксимировать интеграл w_{at} (6) с относительной

погрешностью не хуже 0.03% при изменении θ от 0.01 до 0.5 для всего интервала значений γ , при которых сказывается сужение.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-02-17772).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dicke R.H. // Phys. Rev. 1953. V. 89. № 2. P. 472–473.
2. Wittke J.P., Dicke R.H. // Phys. Rev. 1956. V. 103. № 3. P. 620–631.
3. Nadezhdinskii A.I. // Spectrochimica Acta. Part A. 1996. V. 52. P. 1041–1060.
4. Pine A.S. // JQSRT. 1997. V. 57. № 2. P. 157–176.
5. Eng R.S., Calawa A.R., Hartman T.S., Kelley P.L., Javan A. // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 21. № 7. P. 303–305.
6. Валента А., Клаво К., Кочанов В.П., Савельев В.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1999. Т. 12. № 9. С. 847–853.
7. Henry A., Hurtmans D. // Spectrochimica Acta. Part A. 1999. V. 55. P. 1967–1986.
8. Nelkin M., Ghatak A. // Phys. Rev. 1964. V. 135. № 1A. P. A4–A9.
9. Раутиан С.Г., Собельман И.И. // УФН. 1966. Т. 9. № 2. С. 209–236.
10. Раутиан С.Г. // Тр. ФИАН. 1968. Т. 43. С. 3–115.
11. Galatry L. // Phys. Rev. 1961. V. 122. № 4. P. 1218–1223.
12. Кольченко А.П., Раутиан С.Г., Шалагин А.М. // Препринт ИЯФ № 46–72. Новосибирск, 1972. 32 с.
13. Раутиан С.Г., Смирнов Г.И., Шалагин А.М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука, 1979. 312 с.
14. Rautian S.G., Shalagin A.M. Kinetic Problems of Non-linear Spectroscopy. Amsterdam: North-Holland, 1991. 439 p.
15. Кочанов В.П., Лопасов В.П. // Спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий в газах / Под ред. Макушкина Ю.С. Новосибирск: Наука, 1982. С. 142–172.
16. Кочанов В.П., Раутиан С.Г., Шалагин А.М. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 4. С. 1385–1374.
17. Кочанов В.П., Раутиан С.Г., Шалагин А.М. // ЖЭТФ. 1979. Т. 49. № 9. С. 2013–2015.
18. Vasilenko L.S., Kochanov V.P., Chebotayev V.P. // Opt. Commun. 1977. V. 20. № 3. P. 409–411.
19. Berman P.R., Levy J.M., Brewer R.G. // Phys. Rev. A. 1975. V. 11. № 5. P. 1668–1688.
20. Barger R.L., Hall J.L. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. № 1. P. 4.
21. Багаев С.Н., Бакланов Е.В., Чеботаев В.П. // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 16. № 1. С. 15–18.
22. Радлофф В., Штерт В. // Квант. электрон. 1976. Т. 3. № 7. С. 1509–1516.
23. Антипов А.Б., Кочанов В.П., Сапожникова В.А., Тинчурина Э.Г. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. В. 1. С. 64–68.
24. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 929 с.