

Calcul du profil de Voigt

1 Introduction

1.1 Élargissement naturel

Imaginons un atome isolé immobile dans l'espace. Il peut émettre de la lumière en passant d'un état d'énergie E_2 à un état d'énergie inférieure E_1 . Selon la relation d'Einstein, la fréquence émise est $\nu_0 = (E_2 - E_1)/h$ (h est la constante de Planck). En réalité, cette description est simplifiée et la lumière émise n'a pas la fréquence exacte ν_0 mais présente une répartition autour de cette fréquence (on parle d'élargissement naturel) donnée par la formule de Lorentz [1] :

$$\mathcal{L}(\nu, \nu_0, \alpha_L) = \frac{\alpha_L}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2}. \quad (1)$$

α_L est la demi-largeur à mi-hauteur de la courbe de répartition, encore appelée demi-largeur naturelle ; elle est proportionnelle à l'inverse de la durée de vie τ de l'état excité :

$$\alpha_L = \frac{1}{2\pi\tau}.$$

$\mathcal{L}d\nu$ représente la probabilité d'émission d'une lumière de fréquence comprise dans l'intervalle $\nu, \nu + d\nu$. \mathcal{L} doit de ce fait être normalisée : son intégrale de $\nu = -\infty$ à $\nu = \infty$ est égale à l'unité.

Remarque : Les collisions entre atomes raccourcissent la durée de vie de l'état excité ; leur effet s'ajoute à l'élargissement naturel.

1.2 Élargissement Doppler

On sait par ailleurs que si l'atome considéré fait partie d'un gaz maintenu à la température absolue T , il est animé d'un mouvement aléatoire (agitation thermique). La vitesse u de l'atome selon un axe dirigé vers l'observateur est alors répartie selon la loi de Maxwell-Boltzmann :

$$f(u) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left[-\frac{mu^2}{2kT}\right] \quad (2)$$

avec m , la masse de l'atome et k , la constante de Boltzmann.

À cause de l'effet Doppler, la lumière émise à la fréquence ν_0 est perçue par un observateur avec la fréquence

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{u}{c}\right) \quad (3)$$

où c est la vitesse de la lumière. Réciproquement, un rayonnement de fréquence ν a été émis par un atome animé de la vitesse

$$u = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} c. \quad (4)$$

La lumière émise par l'ensemble du gaz admet la répartition en fréquence $\mathcal{G}(\nu)$. La probabilité d'observer un rayonnement dans la gamme de fréquence $\nu, \nu + d\nu$ est la même que celle de trouver un atome de vitesse u à du près :

$$\mathcal{G}(\nu)d\nu = f(u)du$$

ou encore

$$\mathcal{G}(\nu) = f(u)\frac{du}{d\nu} = f(u)\frac{c}{\nu_0}.$$

On en déduit

$$\mathcal{G}(\nu) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{c}{\nu_0} \exp\left[-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2 \frac{mc^2}{2kT}\right]. \quad (5)$$

Si l'on pose

$$\alpha_G = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (6)$$

l'équation (5) devient [1]

$$\mathcal{G}(\nu, \nu_0, \alpha_G) = \frac{1}{\alpha_G \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\alpha_G}\right)^2\right]. \quad (7)$$

Vous reconnaissez une distribution gaussienne d'écart-type α_G . La demi-largeur à mi-hauteur de cette distribution est $\alpha'_G = \alpha_G \sqrt{\ln 2}$. Celle-ci dépend de la température :

$$\alpha'_G = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{(2 \ln 2) \frac{kT}{m}}.$$

Cette distribution en fréquence est également normalisée à l'unité.

1.3 Profil de Voigt

Pour obtenir une description plus complète, il nous faut tenir compte à la fois de l'élargissement naturel et de l'élargissement Doppler. Considérons la lumière perçue par l'observateur dans la bande de fréquence $\delta, \delta + d\delta$ proche de $\nu - \nu_0$. Contribuent à cette bande de fréquence les atomes qui émettent naturellement à la fréquence $\nu - \nu_0 - \delta$ (répartis selon (1)) et dont l'émission subit, par effet Doppler, un déplacement de fréquence δ (répartis selon (7)). Comme les deux causes d'élargissement sont indépendantes, la probabilité $p(\nu)$ d'observer un tel rayonnement est le produit des deux densités de probabilité individuelles :

$$dp = \frac{\alpha_L}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0 - \delta)^2 + \alpha_L^2} \times \frac{1}{\alpha_G \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\delta}{\alpha_G}\right)^2\right] d\delta.$$

Toutes les valeurs de δ sont également probables si bien que l'intensité totale due à l'ensemble du gaz est l'intégrale par rapport à δ de l'expression précédente :

$$p(\nu) = \frac{\alpha_L}{\pi} \frac{1}{\alpha_G \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(\nu - \nu_0 - \delta)^2 + \alpha_L^2} \exp\left[-\left(\frac{\delta}{\alpha_G}\right)^2\right] d\delta.$$

Posons maintenant

$$x = \frac{\nu - \nu_0}{\alpha_G} \quad ; \quad y = \frac{\delta}{\alpha_G} \quad ; \quad a = \frac{\alpha_L}{\alpha_G}$$

et rebaptisons $p(\nu)$ en $\mathcal{V}(\nu)$; nous obtenons la définition de la fonction (ou profil) de Voigt :

$$\mathcal{V}(\nu) = \frac{a}{\alpha_G \pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2)}{(x - y)^2 + a^2} dy. \quad (8)$$

Cette formule a été publiée par W. Voigt en 1914 [2, 3]. Cependant, selon Born [2], la démonstration de Voigt est discutable et aboutit à des formules compliquées et opaques. Il est souvent commode de considérer une fonction sans dimension :

$$v(x) = \frac{a}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2)}{(x-y)^2 + a^2} dy \equiv \frac{a}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} K(x,y) dy, \quad (9)$$

ce qui définit le fonction

$$K(x,y) \equiv \frac{\exp(-y^2)}{(x-y)^2 + a^2}. \quad (10)$$

Vous avez sans doute reconnu le produit de convolution ([4], chapitre 11) d’une fonction de Lorentz par une fonction de Gauss, noté $\mathcal{L} * \mathcal{G}$. Les figures 1 et 2 représentent chacune une lorentzienne, une gaussienne et le produit de convolution de ces deux fonctions. On a choisi, en unités arbitraires, $\alpha_G = 1$ et $\alpha_L = 0,5$ (figure 1) et $\alpha_L = 2$ (figure 2).

Si la fonction de Voigt joue un rôle important en physique atomique et moléculaire, elle apparaît aussi en mathématiques (sous les noms de fonction d’erreur complexe ou fonction de Fadeeva), en physique des plasmas [5], en résonance magnétique nucléaire [6], en résonance paramagnétique électronique [7] et en diffusion des rayons X [8] ou des neutrons [9].

La définition relativement simple de la fonction de Voigt ne doit pas faire illusion : son calcul numérique n’est pas facile surtout si l’on doit (comme dans l’étude des atmosphères planétaires ou stellaires) calculer de nombreuses fois $\mathcal{V}(\nu)$ avec un erreur relative inférieure au millionième. Ceci explique sans doute pourquoi une centaine de publications (voir [10, 11] pour une liste très partielle) ont été consacrées à des méthodes de calcul.

À la fin de cette longue introduction, vous presentez sans doute le but de ce projet : comparer quelques méthodes simples de calcul de la fonction de Voigt !

2 Propriétés mathématiques

Les propriétés suivantes peuvent être utiles et nous vous encourageons à les démontrer.

- Le produit de convolution est commutatif : $f * g = g * f$.
- La fonction $v(x)$ est paire : $v(x) = v(-x)$.
- Un produit de convolution est normalisé si chacun de ses facteurs est normalisé. Remarquez que \mathcal{V} doit être normalisé par rapport à la variable ν tandis que v est normalisé par rapport à x .

Pour calculer numériquement $v(x)$, l’intervalle d’intégration doit être limité à une largeur Δ de part et d’autre de x :

$$v(x) \simeq v_{\Delta}(x) \equiv \frac{a}{\pi^{3/2}} \int_{x-\Delta}^{x+\Delta} K(x,y) dy.$$

En utilisant la majoration

$$K(x,y) < \frac{1}{y^2 + a^2},$$

vous pourrez montrer que

$$v - v_{\Delta} \leq \frac{2}{a} \operatorname{arctg} \frac{a}{\Delta}.$$

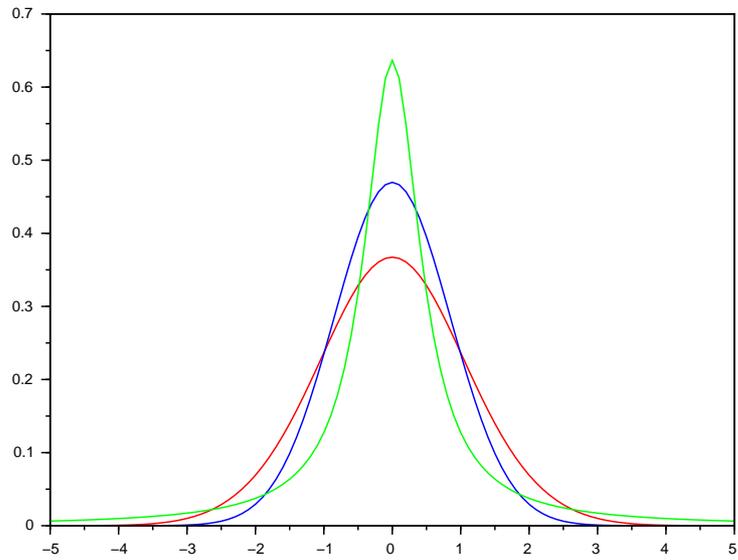


FIGURE 1 – En vert : lorentzienne $\mathcal{L} (\alpha_L = 0,5)$;
en bleu : gaussienne $\mathcal{G} (\alpha_G = 1)$;
en rouge : profil de Voigt $\mathcal{L} * \mathcal{G}$.
Unités arbitraires.

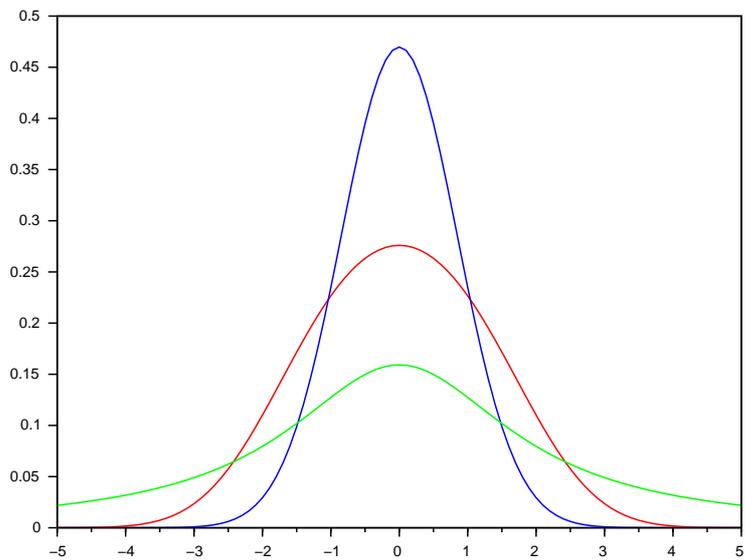


FIGURE 2 – En vert : lorentzienne $\mathcal{L} (\alpha_L = 2)$;
en bleu : gaussienne $\mathcal{G} (\alpha_G = 1)$;
en rouge : profil de Voigt $\mathcal{L} * \mathcal{G}$.
Unités arbitraires.

Voici quelques valeurs de v :

$x \backslash a$	0,005	0,05	0,5
1,0	$2,07791 \cdot 10^{-1}$	$2,094866 \cdot 10^{-1}$	$2,002311 \cdot 10^{-1}$
5,0	$6,79096 \cdot 10^{-5}$	$6,792170 \cdot 10^{-4}$	$6,71404 \cdot 10^{-3}$
10,0	$1,61604 \cdot 10^{-5}$	$1,61600 \cdot 10^{-4}$	$1,611863 \cdot 10^{-3}$

3 Calcul par la méthode des trapèzes

Nous vous proposons maintenant de calculer effectivement l'intégrale (9) par la méthode des trapèzes composée avec des intervalles de taille h ([12], chapitre 8). Les résultats de la question précédente permettent d'estimer la valeur de Δ nécessaire pour atteindre une précision donnée. En l'absence d'une majoration des dérivées de K , il est impossible d'avoir une majoration de l'erreur de discrétisation. On aura recours à la méthode grossière suivante. On estime l'intégrale pour les valeurs $h, h/2, h/4 \dots$ du pas d'intégration. On arrête cette itération lorsque deux valeurs successives diffèrent de moins de ε et on admet que l'erreur de discrétisation est alors inférieure à ε . Une précision globale de 1% est ici très suffisante.

Représentez sur un même graphique $\mathcal{L}(\nu), \mathcal{G}(\nu)$ et $\mathcal{V}(\nu)$ pour trois couples de valeurs (α_L, α'_G) en MHz : (5,1), (1,1), (1,5), avec $\nu_0 = 100$ Mhz. Le tracé s'étendra de 80 à 120 MHz.

4 Largeur à mi-hauteur

On propose maintenant de chercher la demi-largeur à mi-hauteur de \mathcal{V} soit graphiquement soit en résolvant l'équation

$$\mathcal{V}(\nu) = 0,5 \mathcal{V}(0)$$

par la méthode de dichotomie et ce pour les mêmes valeurs des paramètres qu'à la question précédente. Soit α'_V le résultat. Comparez à la formule approchée [13]

$$\alpha'_V \simeq 0,5 \left(\alpha_L + \sqrt{\alpha_L^2 + 4\alpha_G'^2} \right).$$

5 Perfectionnements

On sait que l'extrapolation de Richardson ([12], chapitre 8) permet d'obtenir une meilleure approximation de l'intégrale à partir de deux valeurs approchées obtenues pour les pas h et $h/2$. Appliquez cette méthode pour améliorer vos résultats.

La présence du facteur $\exp(-y^2)$ dans l'intégrand fait penser que la méthode de Gauss-Hermite pourrait être utile pour le calcul approché de (9). Cette méthode s'écrit :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} f(x) dx \simeq \sum_{i=1}^n w_i f(x_i).$$

Voici une table d'arguments (x_i) et de poids (w_i) pour $n = 20$.

i	$\pm x_i$	w_i
11	0,245341	0,462244
12	0,737474	0,286676
13	1,234076	0,109017
14	1,738538	0,024811
15	2,254974	0,003244
16	2,788806	0,000228
17	3,347855	0,000008
18	3,944764	0,000000
19	4,603682	0,000000
20	5,387481	0,000000

Les pivots sont disposés symétriquement autour de l'origine : $x_i = -x_{21-i}$ et $w_i = +w_{21-i}$. Les poids $w_1, w_2, w_3, w_{18}, w_{19}, w_{20}$ sont nuls à la précision choisie. Les résultats sont-ils significativement meilleurs qu'avec la méthode des trapèzes ?

6 Méthode de Fourier numérique

La transformation de Fourier permet de calculer aisément le profil de Voigt. Il est commode de supposer que la fréquence centrale ν_0 est nulle et d'admettre l'existence de fréquences négatives. Selon des résultats connus, les images de Fourier de $\mathcal{L}(\nu)$, $\mathcal{G}(\nu)$, $\mathcal{V}(\nu) = \mathcal{L} * \mathcal{G}$ sont alors respectivement

$$L(t) = \exp(-2\pi\alpha_L t) \quad ; \quad G(t) = \exp(-\pi^2\alpha_G^2 t^2) \quad ; \quad V(t) = L(t)G(t). \quad (11)$$

La suite est en principe élémentaire : on calcule numériquement $V(t)$ puis sa transformée de Fourier $\mathcal{V}(\nu)$.

L'intervalle de définition de $V(t)$ doit être borné, de 0 à T par exemple. Cela revient à multiplier $V(t)$ par une fonction en créneau, égale à 1 entre 0 et T et nulle en dehors de cet intervalle. Ceci est sans conséquence tant que $V(T)$ est « assez petit ». Pour pouvoir utiliser un algorithme de Fourier rapide (fonction `fft` pour Scilab, [12], chapitre 9), il faut « échantillonner » (calculer numériquement) la fonction $V(t)$ en 2^N points équidistants, séparés d'un intervalle δt . N doit être tel que $\mathcal{V}(\nu)$ soit définie par au moins 100 valeurs. Dans le cas de la spectroscopie optique, la partie imaginaire de $\mathcal{V}(\nu)$ est sans intérêt.

Comment se compare ce procédé au calcul direct de l'intégrale qui définit $\mathcal{V}(\nu)$, tant pour le temps de calcul que pour la précision du résultat ? Quel sont les conséquences des choix de T et de N ? La fonction de Voigt ainsi calculée est-elle normalisée ?

7 Approximation rationnelle

Les méthodes qui ont actuellement la faveur des spécialistes utilisent des approximations rationnelles de la fonction de Voigt. Voici l'une d'elles, due à Hui *et al.* [14, 15]. La fonction d'erreur complexe $w(z)$ peut être définie à partir de la fonction d'erreur (erf) évaluée pour un argument complexe :

$$w(z) \equiv e^{-z^2}(1 - \operatorname{erf}(-iz)).$$

w admet les propriétés de symétrie suivantes :

$$w(z) = 2e^{-z^2} - w(-z) \quad ; \quad w(z^*) = w(-z)^*$$

(z^* désigne le complexe conjugué de z), ce qui permet de ne calculer w que dans le premier quadrant du plan complexe. On définit ensuite une fonction intermédiaire W comme suit :

$$W(z) = w(z) \text{ si } \text{Im}(z) > 0 \quad ; \quad W(z) = w(z) - 2e^{-z^2} \text{ si } \text{Im}(z) < 0.$$

On montre que v (équation (9)) est égale à la partie réelle de W .

On connaît une approximation de w sous forme de fraction rationnelle :

$$w(z) \simeq \frac{\sum_{i=0}^p a_i u^i}{u^{p+1} + \sum_{i=0}^p b_i u^i} \quad ; \quad u \equiv -iz. \quad (12)$$

Dans le cas $p = 5$, les coefficients prennent les valeurs suivantes :

i	0	1	2	3	4	5
a_i	37,244294	57,903319	43,162801	18,64650	4,675060	0,564190
b_i	37,244294	99,929001	118,676398	80,645949	33,550102	8,286328

Calculer à nouveau les profils de Voigt correspondants aux paramètres de la section 3. Que penser du temps de calcul ?

Références

- [1] B. CAGNAC et J.-C. PEBAY-PEYROULA : *Physique Atomique*. Dunod, Paris, 1971.
- [2] M. BORN : *Optik, ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*. Springer-Verlag, Berlin, 1972.
- [3] A.C.G. MITCHELL et M.W. ZEMANSKY : *Resonance radiation and excited atoms*. Cambridge University Press, 1961.
- [4] W. APPEL : *Mathématiques pour la physique et les physiciens*. H & K Éditions, Paris, 4^e édition, 2008.
- [5] H. JIMÉNEZ-DOMINGUEZ, H. FLORES-LLAMA, A. CABRAL-PPRIETO et A. Bravo ORTEGA : A simple relationship between the Voigt integral and the plasma dispersion function. Additional methods to estimate the Voigt integral. *Nuclear Instr. Meth.*, A278:625–626, 1989.
- [6] J.-P. GRIVET : Accurate numerical approximation to the Gauss–Lorentz lineshape. *J. Magn. Res.*, 125(1):102–106, 1997.
- [7] B.-K. SHIN : A simple quasi-analytical method for the deconvolution of Voigtian profiles. *J. Magn. Res.*, 249(20):1–8, 2014.
- [8] D. LOUËR : Microstructure et profil des raies de diffraction des rayons X. *J. Phys. IV*, 103:321–337, 2003.
- [9] S. MARQUET : *La physique des réacteurs nucléaires*, chapitre 6. EDF-Lavoisier, Paris, 2^e édition, 2013.
- [10] F. SCHREIER : The Voigt and complex error function : a comparison of computational methods. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, 48(5-6):743–762, 1992.
- [11] F. SCHREIER : Optimized implementations of rational approximations for the Voigt and complex error function. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, 112(6):1010–1025, 2011.

- [12] J.-P. GRIVET : *Méthodes numériques appliquées pour le scientifique et l'ingénieur*. EDP Sciences, Les Ulis, 2^e édition, 2013.
- [13] E.E. WHITING : An empirical approximation to the Voigt profile. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, 8(6):1379–1384, 1968.
- [14] A.K. HUI, B.H. ARMSTRONG et A.A. WRAY : Rapid computation of the Voigt and complex error functions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, 19(5):509–516, 1978.
- [15] M. ABRAMOWITZ et I.A. STEGUN, éditeurs. *Handboook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables*. Dover, New York, 1965.