

С.Д. Творогов

ФИЗИЧЕСКАЯ КАРТИНА КРЫЛЬЕВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

На основе «первых принципов» показано, что проблема периферии контура линии — вполне самостоятельная физическая задача. Общепринятое для центра линии исходное выражение должно быть дополнено описанием движения центров масс молекул.

Введение

Проблема спектральных интервалов, где нет сильных линий, и поглощение света существует только из-за контура, занимает видное место в атмосферной оптике. Соответствующим длинам волн отдается предпочтение в работающих через атмосферу системах, и причина тому совершенно очевидна — относительно высокая прозрачность; то же обуславливает роль подобных участков при исследовании спектральных свойств аэрозоля — порой единственной информации об этой изменчивой компоненте атмосферы, наконец, крылья полос в значительной степени определяют спектр уходящего излучения Земли, а это, в свою очередь, — многие вопросы спутниковой метеорологии. Становится понятным значение ясной физической картины периферии контура — здесь лежит ключ к пониманию спектральных и термодинамических закономерностей коэффициента поглощения. Следует еще подчеркнуть и спектроскопический аспект возможности восстанавливать характеристики межмолекулярного взаимодействия.

Термин «крыло спектральной линии» определен на рис. 1,б, которому предшествует рис. 1,а, — обычное разъяснение самого появления контура из-за межмолекулярного взаимодействия. Оно в дальнейшем фигурирует как единственная причина уширения линий колебательно-вращательного спектра достаточно разреженного молекулярного газа; другие «резонансные» факторы для крыла несущественны [1–3]. «Активной» именуется молекула, взаимодействующая с полем частоты ω , и ее состояния при соударении деформирует (см. рис. 1,а) «буферная».

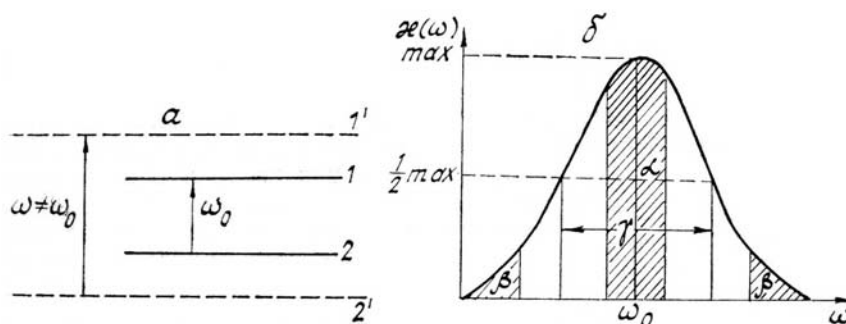


Рис. 1. К объяснению термина “крыло спектральной линии”: $a-1$ и $2(1'$ и $2')$ — состояния изолированной „активной” молекулы и сдвинутые “буферной”, $\hbar\omega_0 = E_2^{(0)} - E_1^{(0)}, E_n^{(0)}$ — невозмущенные термы; $b-\gamma$ — полуширина линии, $\chi(\omega)$ — коэффициент поглощения, (α) и (β) — центр линии и ее крыло.

Даже беглый взгляд на сводки экспериментальных данных — типичный пример приведен на рис. 2,а список подобных ему можно продолжать неопределенно долго [1–6] — убеждает в существовании внушительного водораздела между (α) и (β) , рис. 1,б. К вопиющему расхождению с эмпирическими цифрами (см. рис. 3; статистический контур будет представлен в п. 4 § 2) приводит прямолинейная экстраполяция на крыло идей, прекрасно зарекомендовавших себя при описании центра линии.

Корни возникающей здесь проблемы упираются в некие исходные моменты. В сотнях работ, посвященных контуру линии, стартовым было выражение

$$\chi(\omega) \sim \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \operatorname{Sp} \rho S^{-1}(t) M S(t) M. \quad (1)$$

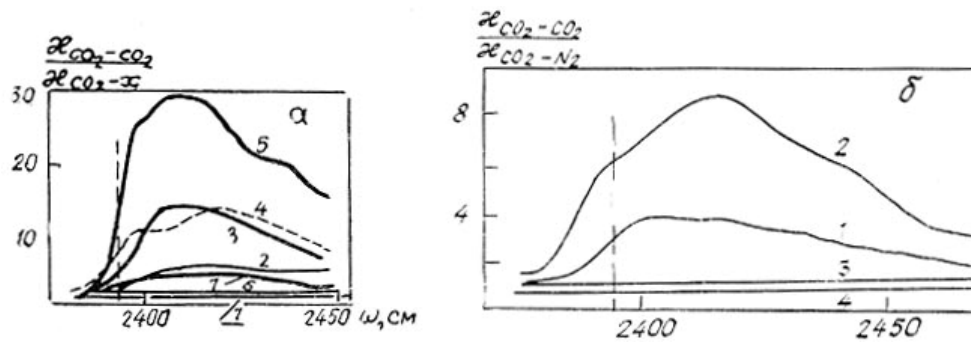


Рис. 2. *a* — зависимость отношения $\chi_{\text{CO}_2\text{-CO}_2} / \chi_{\text{CO}_2\text{-}x}$ от частоты, где x : N_2 , Ar , H_2 , Ne , He [7–9] (кривые 1–5); кривые 6–7 — зависимость отношения $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2} / \gamma_{\text{CO}_2\text{-}x}$ от частоты; *b* — 1, 2 — экспериментальные отношения $\chi_{\text{CO}_2\text{-CO}_2} / \chi_{\text{CO}_2\text{-N}_2}$ от частоты для $\theta = 292\text{K}$ и $\theta = 193\text{K}$ соответственно [7–9]; 3–4 — $\gamma_{\text{CO}_2\text{-CO}_2} / \gamma_{\text{CO}_2\text{-N}_2}$ от частоты для тех же θ . Дисперсионный контур $\chi_D = (\gamma / \pi)[(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2]^{-1}$. Пунктирная вертикальная черта — кант полосы

Обозначения (см. еще рис. 1) представлены списком: t — время; $\mathbf{M} = \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}$ — дипольный момент «активной» молекулы; \mathbf{e} — орт поляризации поля; S и ρ — оператор эволюции и гиббсовская матрица плотности с многочастичным гамильтонианом $H = H_0 + \Pi_0 + \sum_{\alpha=1} (H_\alpha + \Pi_\alpha + U_{0\alpha})$; для «активной» молекулы H_0 и Π_0 относятся к внутренним степеням свободы и центру масс; H_α и Π_α — то же самое для «буферной»; $U_{0\alpha}$ — кулоновская энергия взаимодействия пары $0 \rightleftharpoons 1, 2, \dots$

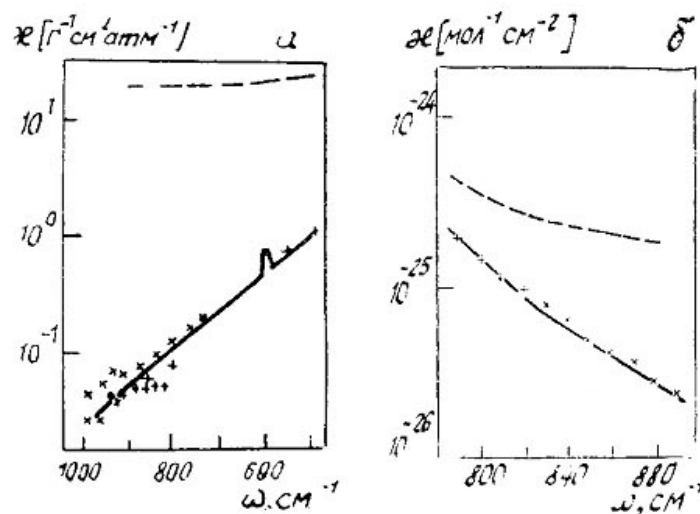


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения от частоты: *a* — $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$; • — [10]; × — [11]; + — [12]; *b* — CO_2-N_2 ; × — [13]. Сплошной линией — расчет по [1], пунктирной — в предположение статистического контура ($\chi \sim |\omega - \omega_0|^{-(1+3/m)}$, где m — параметр)

Последующие рассуждения развивались по вполне стандартному сценарию: со ссылкой на теорему Абеля констатировалось, что в (*a*) рис. 1, *b* интеграл (1) определен интервалом «достаточно большие t », и для случая (*b*) — «малыми t ». (Сейчас фактическим началом столкновения полагается $t = 0$). Считалось, что это тот самый пункт, где решение «ветвится» на (*a*) и (*b*) (рис. 1, *b*), а прочие положения, ведущие к (1), остаются в силе.

Но, как выясняется [1], разница между центром линии и ее крылом должна быть фиксирована значительно раньше — еще на «языке уравнений», а не их решений. И нам предстоит убедиться, что следует это из «первых принципов».

2. Теорема о центрах масс

1. Итоги анализа (1) (см. [1], там же соответствующая библиография) сведены в табл. 1.

№ формулы	Соотношение	Физический смысл
(2)	$\kappa(\omega) = \sum_j \kappa_j(\omega, \omega_j)$	κ_j – «коэффициент поглощения» линией с индексом j – объединением квантовых чисел перехода (например, 1 и 2 рис. 1,а)
(3)	ω_j – центр линии Кинетические тождества $\kappa_j = \nu_j + \sum_{j'} \mu_{jj'} \kappa_{j'}$	Принцип причинности
(4)	$\nu_j, \mu_{jj'}$ – известные функции бинарной задачи Правило $\sum_j (\omega - \omega_j) \kappa_j = 0$	Закон сохранения энергии
(5)	$\kappa_j > 0$	Стационарность элементарных динамических процессов в обстановке статистического равновесия

Пока частота поля ω находится внутри полосы, где $(\omega - \omega_j)$ разного знака, несложно представить «ноль» в правой части (4) даже при условии (5). Однако возможность эта исчезнет, как только ω попадет за кант полосы: теперь все $(\omega - \omega_j)$ обретают одинаковый знак, и (5) оказывается в явном противоречии с (4) и, как выясняется во время более внимательного анализа, с (3).

Такой поворот событий несколько обескураживает. Действительно, (2)–(5) – точные следствия тоже, казалось бы, точного (7). (Этот результат – почти канонический пример из квантовой статистической физики [14–18].) Ситуацию можно сделать совсем драматической, обратив внимание на то, что за этими, вдруг оказавшимися несовместными (3)–(5), стоят абсолютно непререкаемые «первые принципы».

Дело, однако, просто в том, что при записи (1) сделано одно допущение, столь, на первый взгляд, очевидное, что порой оно не упоминается даже в весьма обстоятельных обзорах по контуру. Речь идет о длинноволновом приближении, условии «размеры квантовой системы значительно меньше длины световой волны ($2\pi c / \omega$)». Это, конечно же, бесспорно для внутренних движений молекулы, но ведь задача о контуре изначально многочастична (см. определение κ на рис. 1), в ней участвуют, и активно, центры масс, а для них обсуждаемое предположение – не более чем мнение, что все события, формирующие контур, разыгрываются в объеме с размерами $\ll (2\pi c / \omega)$.

Такое соображение отнюдь не очевидно, и более того обсуждение табл. 1 фактически вынуждает от него отказаться. Вычисление $\kappa(\omega)$ без длинноволнового приближения для центров масс заменяет (1) выражением [1]

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) \sim & \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \operatorname{Sp} \{ S^{-1} M e^{-i \frac{\omega}{c} (\kappa_0 \mathbf{r})} \times \\ & \times \int_{\Delta V(\mathbf{s})} d\mathbf{s}' \delta(\mathbf{s}' - \mathbf{r}) S(t) M e^{i \frac{\omega}{c} (\kappa_0 \mathbf{r})} \}. \end{aligned} \quad (6)$$

Дополнительно к (1) появились обозначения: κ_0 – параллельный вектору Пойнтинга орт; \mathbf{r} – координата центра масс „активной” молекулы; $\Delta V(\mathbf{s})$ – элементарный объем (с центром в точке \mathbf{s} среды). В длинноволновом приближении

$$\exp\left(\pm i \frac{\omega}{c} (\kappa_0 \mathbf{r})\right) \ll 1, \quad \int \delta(\mathbf{s}' - \mathbf{r}) d\mathbf{s}' = 1,$$

и (6) переходит в (1).

Формулы (2), (5) остаются прежними, как и (3), где только изменится вид $\nu_j, \mu_{jj'}$. Однако вместо (4) будет

$$\sum_j (\omega - \omega_j) \kappa_j = \sigma(\omega), \quad (7)$$

и $\sigma \neq 0$ из-за Π_0 в гамильтониане и $\exp\left(\pm i \frac{\omega}{c}(\kappa_0 r)\right)$ в (6). Главное качество $\sigma(\omega)$ в том, что она синхронно с переходом от одного крыла полосы к другому меняет знак (для левой части (7) это очевидно из-за (5)), снимая тем самым возникшее недоразумение с „первыми принципами”.

Вынужденная замена традиционного (1) присущим именно крылу линии (6) и составляет фактическую формулировку теоремы о центрах масс.

2. Физическое содержание теоремы становится весьма прозрачным при сравнении (α) и (β) рис. 1, б.

В случае (α) «активная» молекула на участке свободного пробега энергично взаимодействует с полем: происходит «оптическая нутация [19–21]» – колебание разности населенностей (скажем, термов 1 и 2 с рис. 1, а; амплитуда колебаний $1/|\omega - \omega_0|$), но поглощение кванта состояться не может, ибо все-таки $\omega \neq \omega_0$. Квант исчезнет во время столкновения и будет моментально «унесен» «буферной» молекулой. «Активная, же выйдет из соударения в «основном» (1 на рис. 1, а) состоянии, уже готовая снова повторить предыдущий цикл. Резонансное взаимодействие довлеет как мощный фактор: оно нарушает равновесие во время свободного пробега молекулы, а столкновения, будучи все оптически активными (т. е. сопровождаются они поглощением кванта), его восстанавливают [22].

Для рис. 1, б аспекты эти диаметрально. Теперь предпосылки к поглощению кванта возникают и развиваются в процессе самого столкновения – только здесь начинается взаимодействие с полем, к которому во время свободного пробега молекула почти индифферентна (ω далека от ω_0). Как следствие, поглощенный квант оказывается «нагруженным» на «активную» молекулу, и, чтобы «сбросить возбуждение» и вновь повторить цикл с поглощением, понадобится уже несколько «оптически неактивных» (без исчезновения кванта) соударений. Такой этап эволюции молекулы можно назвать «дрейфом».

3. Появление (6) на уровне «первых принципов» порождает надежду увидеть некие следствия па (выражаясь несколько претенциозно) уровне эффектов. Собственно, означает это наличие каких-то качественных аргументов, не сводящихся к тривиальному сопоставлению расчетных и эмпирических цифр.

Как показано в [1, 23–25], экстраполяция идеи «дрейфа» на поглощение сильного поля крылом полосы приводит к выводу о существовании нелинейного эффекта: экспериментальное его обнаружение иллюстрирует рис. 4. В отличие от известных спектроскопических нелинейных эффектов, самыми характерными чертами которых являются резонанс ($\omega \simeq \omega_0$) и изолированность перехода (модель двухуровневой системы), здесь, как выясняется, именно большая смещенная частота $|\omega - \omega_0|$ и многоуровневость буквально порождают нелинейное поглощение. И смысл эффекта в том, что сильное поле «перепутывает» прежде разделенные внутренние и внешние молекулярные степени свободы.

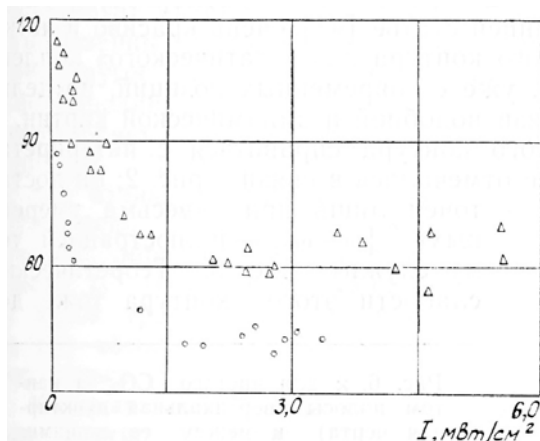


Рис. 4. Зависимость отношения нелинейного коэффициента поглощения к линейному (в относительных единицах) от интенсивности излучения по экспериментальным данным [24, 25]: Δ – D_2O ; \circ – H_2O

В линейной электродинамике длинные траектории с «дрейфом» приводят к пространственной дисперсии мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ [1, 2], тоже весьма оригинальному эффекту, ибо макроскопическая электродинамика привыкла иметь дело с пространственной дисперсией вещественной части ϵ . Пространственная дисперсия $\text{Im}\epsilon$ влечет за собой нарушение локального термодинамического равновесия, и экспериментальное подтверждение этого прогноза показано на рис. 5.

Добавим еще, что $\sigma(\omega)$ из (7) оказывается непосредственно связанной с показателем преломления и поэтому полезны количественные их сопоставления (правда, очень немногочисленные).

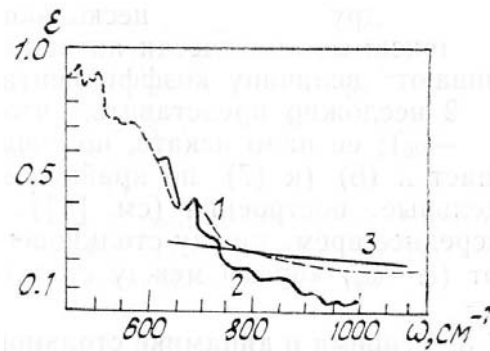


Рис. 5. Излучательная способность водяного пара: 1 — эксперимент [26]; 2 — расчет по данным о поглощении из [27] в предположении локального термодинамического равновесия; 3 — расчет по тем же данным, но с учетом пространственной дисперсии

4. Физическая картина «дрейфа» позволяет оценить идею трактовать проблему коэффициента поглощения и его контура из-за столкновений молекул как пуассоновский процесс. Привлекательность такого приема — очевидная возможность «оставить за кадром» многие математические и статистические проблемы; и не удивительно, что он неоднократно переоткрывался [22, 28–38]. Впрочем, под натиском чисто квантовых проблем вынужденными оказываются некие уступки, порой довольно принципиальные, однако общая качественная картина сохраняется и ведет она к статистическому контуру (см. рис. 3 и комментарий к нему).

Исчерпывающий анализ вопроса дан в [22, 28], и, конечно же, здесь необходимо назвать прекрасную статью [39], где убедительно продемонстрировано, как из бинарной постановки задачи (изначальное исключение «дрейфа» по используемой сейчас терминологии) немедленно, как асимптотика, следует статистический контур. Непременно должна быть упомянута давняя работа [40] — один из изящных выводов дисперсионного контура (см. рис. 2) прямым применением пуассоновских «правил игры»; успехи дисперсионного контура при описании центральной части линии широко известны, и становится понятным, почему (в духе § 1) статистический контур следует признать итогом экстраполяции господствующих в центре линии закономерностей на ее крыло. Наконец, еще в более ранней статье [41] очень красиво и четко представлен облик статистического контура как «статического» коллективного взаимодействия; в [42], уже с современных позиций, предельно ясно показаны глубинные связи подобной и динамической картин.

Неспособность статистического контура справиться с интерпретацией очень больших $|\omega - \omega_0|$ уже отмечалась в связи с рис. 2; он достаточен лишь при «весьма умеренных» $|\omega - \omega_0|$ — иллюстрацией тому служит рис. 6. Теоретические слабости этого контура тоже довольно очевидны [2]. И здесь возникает момент, подчеркивающий определенные тонкости ситуации.

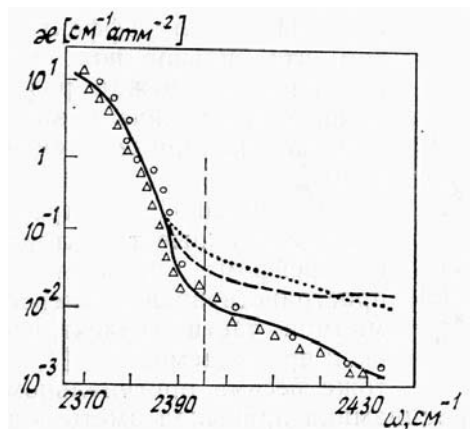


Рис. 6. α для чистого CO_2 за кантом полосы (вертикальная пунктирная черта) и между ее линиями: Δ — эксперимент для $\theta = 296^\circ\text{K}$ [43]; \circ — эксперимент для $\theta = 292^\circ\text{K}$ [44]; — — результаты расчета с учетом «дрейфа»; — — — — в предположении статистического контура; ... — в предположении дисперсионного контура

Действительно, «дрейф», казалось бы, создает идеальные условия для исходных предпосылок пуассоновского случайного процесса: отделенные друг от друга несколькими соударениями явно статистически независимые «оптически активные» столкновения, а только они «накапливают» величину коэффициента поглощения. Однако из рассуждений п. 2 несложно представить, что длительность

«дрейфа» — функция от $(\omega - \omega_0)$; ее надо искать, но точная постановка вопроса вновь возвращает к (6) (к (7) по крайней мере) или же предполагает некие модельные построения (см. [1]). Иными словами, вместо параметра «среднее время между столкновениями» должно фигурировать зависящее от $(\omega - \omega_0)$ «время между столкновениями „данного типа“».

3. Теорема о динамике столкновения

1. Обсуждение еще одного, относящегося к крылу линии, общего утверждения можно начать с напоминания фундаментального в квантовой физике «золотого» правила Ферми. Для проблемы контура оно звучит как выражение

$$\chi_{nm} \sim \left\langle \delta \left(\omega - \omega_{nm} - \frac{q_n - q_m}{\hbar} \right) \right\rangle_{st}. \quad (8)$$

Символ $\langle \dots \rangle_{st}$ означает должным образом определенное усреднение по столкновениям, χ_{nm} ассоциируется с χ_j из (2), и квантовые индексы n, m — с 1,2 рис. 1,а; частота центра линии ω_j (ω_0 на рис. 1,а) $\rightarrow (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) / \hbar$, и $E_n = E_n^{(0)} + q_n$ — собственное значение полного гамильтониана (см. примечания к (1)). Присутствие в (8) δ -функции эквивалентно закону сохранения энергии

$$E_n^{(0)} + q_n - E_m^{(0)} - q_m \equiv E_n - E_m = \hbar\omega. \quad (9)$$

Некоторые качественные аспекты вопроса были затронуты еще в п. 2 § 2. При $\omega \simeq \omega_0$, когда закон сохранения «почти удовлетворен» уже для «свободной» молекулы, выполнение (9) гарантируется самим фактом столкновения: не удивительно поэтому, что ситуацию полностью контролирует матрица рассеяния (см. рис. 7) [14, 21, 42], для которой несущественны динамические детали (скажем, «петли» рис. 7) траектории. Другое дело — большие $|\omega - \omega_0|$: теперь придется решать уравнение Шредингера (T на рис. 7 удовлетворяет более простое уравнение Липпмана—Швингера) для взаимодействующих молекул — ведь главное (по (8)) значение обретает тот момент времени t_0 (и соответствующий ему кусок траектории (см. рис. 7)), где абсолютно точно будет выполняться (9).

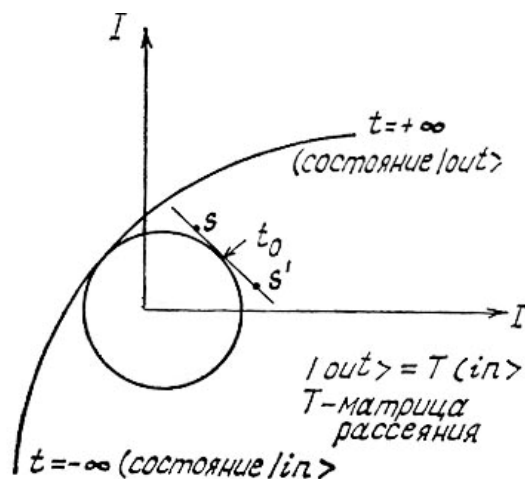


Рис. 7. Траектория относительного движения центров масс, ss' — прямолинейная аппроксимация ее участка

Математически теорема состоит в строгом доказательстве того, что (9), написанное относительно t и классических траекторий центров масс (последнее приближение совершенно надежно), всегда имеет вещественные корни [1, 2]. На фразу эту, конечно же, надо смотреть с позиций операции $\langle \dots \rangle_{st}$ из (8): всегда найдутся траектории, начальные условия которых (прицельное расстояние, ориентация характерных молекулярных осей, скорости партнеров по соударению, квантовые состояния молекул) гарантируют вещественные решения (9); именно такие траектории должны присутствовать в (8).

2. Продолжая тему «сопоставление (α) и (β) рис. 1, б», отметим, что смещение динамических аспектов было понято еще в рамках того традиционного сценария, о котором шла речь в § 1. Термин «ударное приближение» определяет круг идей, так или иначе эксплуатирующих возможность обойтись при описании центра линии лишь констатацией акта столкновения. Антиподом ему оказался

термин «конечная (ненулевая) длительность столкновения», подчеркивающий надобность более основательно интересоваться траекторией, когда $|\omega - \omega_0|$ растет.

Подобные соображения, по-видимому, и послужили стимулом искать модельные формы корреляционной функции (так именуется $\Phi(t) = Sp\rho S^{-1}MSM$ из (7)), предварив эту сугубо феноменологическую акцию неким списком необходимых свойств $\Phi(t)$. Во всяком случае, обязательны два параметра: время между столкновениями (с ним (см. [40]) связаны полуширина линии и, стало быть, (а) рис. 1, б) и длительность столкновения (отношение ее к β) рис. 1, б только что комментировалось).

Анализ имеющегося материала, однако, показывает, что предложенные варианты [45, 46] выдерживают тест на внутреннюю непротиворечивость все-таки при $|\omega - \omega_0|$, не слишком отклоняющихся от γ (рис. 1, б). В сущности это означает, что при описании крыла линии невозможно «откупиться» интегральной характеристикой столкновения типа его длительности; важны динамические детали столкновения, как диктуют физически безупречные (8) и (9).

3. Методическое значение теоремы поясняет возвращение к выражениям вида (1) или (6). При формальном $|\omega - \omega_0| \equiv |\Delta\omega| \rightarrow \infty \exp(i\Delta\omega t)$ под знаком интеграла возникает после элементарного перехода к представлению взаимодействия в уравнении с оператором эволюции. Для оценки интеграла по t , естественно, достаточны асимптотические приемы, и обсуждаемая теорема заставляет искать вещественные точки перевала.

Слово «заставляет» появилось здесь далеко не случайно. Дело в том, что q_n и q_m в (9), конечно же, всегда будет сопровождать примечание «в каком-то приближении». И если вдруг выяснится, что в избранном приближении (9) не имеет вещественных корней, то придется уточнять q_n и q_m . Подобная опасность увеличивается по мере роста $|\Delta\omega|$, ибо величина $|q_n - q_m|$ ограничена в силу своего физического содержания, и, скажем, задав жестко некий модельный потенциал межмолекулярного взаимодействия, окажемся не в состоянии при достаточно больших $|\Delta\omega|$ удовлетворить (9). Комплексные корни (9) серьезно искажают картину, и причина этого станет ясной ниже.

Вещественные корни (9) означают применимость метода стационарной фазы, и это влечет за собой радикальнейшее упрощение классической динамической задачи [23]. Она оказывается локальной — сводится к обсуждению окрестности t_0 (рис. 7), и последнюю всегда можно аппроксимировать участком прямолинейного равномерного движения (ss' на рис. 7). Теорема Лиувилля, наконец, позволяет определить $\langle \dots \rangle_{st}$ как усреднение по кинетическим параметрам этой аппроксимации.

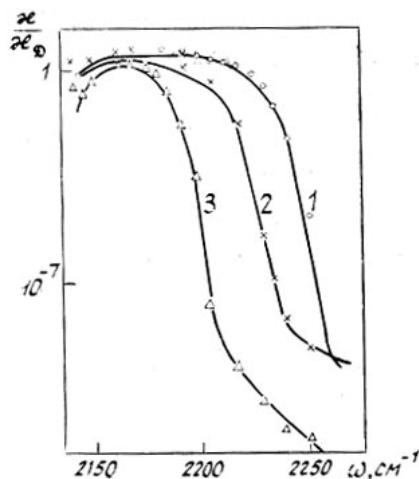


Рис. 8. Зависимость κ/κ_D в смеси CO—He от частоты: O, X, Δ — экспериментальные значения по данным [49] для $\theta = 292^\circ\text{K}$, 173°K , 78°K , соответственно; 1, 2, 3 — результаты расчета для тех же температур.

Иными словами, нет надобности решать классическую задачу о центрах масс, и проблема сводится лишь к вычислению потенциала V , управляющего этим движением. Подобные вопросы успешно решает метод полуклассического представления [23].

В $\langle \dots \rangle_{st}$ будет фигурировать гиббсовская классическая функция распределения с потенциалом V , и именно это обстоятельство обеспечивает методически описание «дрейфа», а количественно — спектральную и температурную зависимости коэффициента поглощения в крыле. Многочисленные иллюстрации на эту тему есть в [1, 6, 48]. В некоторые дополнительные приведены на рис. 8 (на рис. 3, 5, 6 также указаны соответствующие кривые).

Теперь уже можно разъяснить, что случится, если корни (9) окажутся комплексными. Метод стационарной фазы сменит метод перевала, придется поэтому считать всю траекторию и, главное, появится в силу комплексности t экспоненциальный (с $|\omega - \omega_0|^\lambda$, (λ — число) в показателе) множитель.

Он может создать иллюзию, что динамическая задача, а не операция $\langle \dots \rangle_{st}$, дает более быстрый, нежели предписываемый статистическим контуром (см. рис. 3), спад в крыле линии. Однако это только иллюзия, поскольку «золотое» правило Ферми, по существу, игнорируется.

4. С этих позиции стоит обсудить одну из привлекательных идей в теории контура — классическое описание вращения молекул [50, 51]. Математические преимущества здесь абсолютно очевидны, хотя и возникают методические проблемы при желании совместить классическое вращение и вращательную структуру полосы (в [28], например, прекращается анализ, как только на экспериментальных кривых проявятся вращательные линии). Впрочем, метод полуклассического представления [23] предлагает математически безупречный прием решения этого вопроса.

Но сейчас обсуждение касается иного аспекта. Во время описания на языке уравнений классической динамики взаимоотношений столкновения молекул и их вращения придется задать потенциал межмолекулярного взаимодействия. И тогда при весьма больших $|\omega - \omega_0|$ почти непременно возникает разобранная в конце предыдущего пункта ситуация со всеми ее пагубными последствиями.

4. Крыло линии и релаксация

1. Прочные и хорошо известные связи контура и релаксации физических систем, столь же широко распространенные приемы исследования последней — кинетические тождества и резольвента — предоставляют возможность под несколько иным ракурсом осветить вопросы, поднятые проблемой крыльев линий. Ситуация может быть обрисована в рамках (1), тем более что многочисленные статьи были посвящены именно этому варианту, а необходимое обобщение на (6) есть в [1].

Таблица 2

№	Индексы подсистемы	Термины	Гамильтониан	Гиббсовская матрица плотности	Операция	
I	«1»	Внутренние степени свободы «активной» молекулы	H_1	\hat{L}_1	ρ_1	Sp_1
II	«2»	То же самое для всех «буферных»	H_2	\hat{L}_2	ρ_2	Sp_2
III	«3»	Центры масс	H_3	\hat{L}_3	ρ_3	Sp_3
IV	—	Взаимодействие	H_4	\hat{L}_4	—	—
V	—	Вся система	$H = \Sigma$ по столбцу $\hat{L} = \Sigma$ по столбцу		$\rho \neq \rho_1\rho_2\rho_3$	$Sp \equiv Sp_1Sp_2Sp_3$

Примечания. 1. H_3 — оператор кинетической энергии; 2. $H_4 = \sum_{\alpha} U_{0\alpha}$ — см. (1); 3. \bar{W} — гильбертово пространство

во с H_j (x , y и др. операторами); 4. $\tilde{W} \otimes \tilde{W}$ — расширенное пространство с супероператорами \hat{L}_j ; $y = \hat{L}x \equiv [H_j, x]$. (Везде $j = 1, 2, 3, 4$).

Историю кинетических тождеств можно начать с [52]; варианты есть в [53, 54]. (Говорят еще о методе проекционного оператора. Впрочем, трудно сказать, когда впервые появились приближенные кинетические уравнения; во всяком случае, известнейшее уравнение Больцмана — одно из них). Иная модификация предложена в [55], точная ее математическая формулировка — в [23], а приложения к контуру — в [1]. Методу резольвенты для (1) посвящена превосходная статья [14], эффективные применения даны в [54–57]. Идея кинетических тождеств — построение формальных уравнений для уже известного «решения» (1) (или (6)) с последующим приближенным (что и оправдывает всю акцию) вычислением коэффициентов; резольвента возникает при интегрировании в (1) операторных функций. Исходящие из одного начала приемы, несомненно, должны быть эквивалентными, и формально фиксирует это то, что резольвента — решение кинетических уравнений. Поэтому и переносятся совершенно непринужденно итоги анализа одним методом на другой.

В табл. 2 систематизированы используемые обозначения, и некоторые результаты цитированных работ образуют табл. 3.

Приведем перечень коэффициентов для табл. 3:

$$\Gamma(\omega) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} Sp_2 Sp_3 \hat{L}_4 (1 - \hat{P}) e^{\frac{t}{i\hbar} (1 - \hat{P}) \hat{L}} \times \\ \times \{(1 - \hat{P}) \hat{L}_4 + \hat{L}_2 + \hat{L}_3\} R;$$

$$\Lambda(\omega) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \text{Sp}_2 \text{Sp}_3 \hat{L}_4 (1 - \hat{P}) e^{\frac{t}{\hbar} (1 - \hat{P}) \hat{L}} \rho M;$$

$$r = \text{Sp}_2 \text{Sp}_3 \rho; \quad R = \text{Sp}_1 \rho; \quad \hat{P} y = R \text{Sp}_2 \text{Sp}_3 y;$$

$$\hat{M} = T(\omega + H_1) \otimes I - I \otimes T^*(H_1 - \omega) +$$

$$+ \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty + i\eta}^{+\infty + i\eta} dz \left(\frac{1}{z - H_1 \otimes I} - \frac{1}{z - \omega - I \otimes H_1^*} \right) \times$$

$$\times (T(z) \otimes T^*(z - \omega)) \left(\frac{1}{z - H_1 \otimes I} - \frac{1}{z - \omega - I \otimes H_1^*} \right);$$

$$\hat{\Gamma}'(\omega) = \langle -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \text{Sp}_2 \text{Sp}_3 \hat{L}_4^{(2)} (1 - \hat{P}) \times$$

$$\times e^{\frac{t}{\hbar} (1 - \hat{P}) \hat{L}^{(2)}} (1 - \hat{P}) \hat{L}_4^{(2)} \rho_2 \rho_3 \rangle_{st}.$$

(11)

(12)

В формулах (11) и (12): I – единичный оператор в \tilde{W} индекс (2) означает «парное» взаимодействие (см. также (8) и рис. 7).

Таблица 3

№ п/п	Информация	Метод кинетических тождеств	Метод резольвенты
I	$\kappa(\omega) =$	$1/\pi \text{Sp} M Q(\omega)$	$-1/\pi \text{Im Sp} M \hat{K} \rho M$
II	Главное соотношение	Тождество $-rM - i\omega Q(\omega) =$ $= \hat{L}_1 Q / i\hbar + \hat{\Gamma} Q + \Lambda$	резольвента $\hat{K} = (\omega - \hat{L} / \hbar)^{-1}$
III	Приближения: $\rho \simeq \rho_1 \rho_2 \simeq \rho_1 \rho_2 \rho_3$ (10) и бинарность	$-\rho_1 M - i\omega Q(\omega) =$ $= \hat{L} Q / i\hbar + \hat{\Gamma}(\omega) Q$	резольвента $(\omega - \hat{L}_1 - \hat{M})^{-1} \equiv \hat{N}$ в выражении $\kappa = -1/\pi \text{Im Sp}_1 M \hat{N} \rho_1 M$

2. Анализ формул табл. 3 дополняет уже добытую другими средствами информацию и даже высвечивает некие ее новые грани. Касается это нескольких моментов.

Первый связан со статистическим контуром (см. рис. 3), последний возникает как асимптотика $|\Delta\omega| = |\omega - \omega_0| \rightarrow \infty$ выражений из столбца «резольвента» строки III табл. 3. Результат этот весьма примечательный – даже из точной постановки задачи ничего, кроме «степенного» контура, не получится, ежели введено приближение (10) (табл. 3). Это вместе с прежним обсуждением статистического контура порождает предположение, граничащее с уверенностью, что (10) и модель с пуассоновским усреднением связаны между собой довольно жестко.

Другой момент – сравнение (11) и (12). На первый взгляд кажется, что (11) вообще исключает вопрос о динамике столкновения и лишает смысла соображения пп. 1 и 3 § 3. (Собственно, достаточно вспомнить хотя бы прежние фразы о матрице рассеяния). Но, во-первых, (11) – не более чем математическая формулировка замечательного результата теории рассеяния [58]: «рассеянная волна в любой точке может быть выражена через асимптотическое решение для волновой зоны»; и, во-вторых, задача (11) эквивалентна (что уже разъяснялось) вычислению (12). Интегральное слагаемое в (11) $\sim (\omega - \omega_0)^2$, и при $\omega \simeq \omega_0$ \hat{m} и T действительно одно и то же. Однако интеграл в (11) отнюдь не тривиален, и при больших $|\Delta\omega| = |\omega - \omega_0|$ предпочтительней (даже по чисто прагматическим причинам) иметь дело с временным интегралом (12). Снова «стартовым» пунктом оказывается асимптотическая оценка с прежними примечаниями о роли динамики столкновения.

Наконец, третье обстоятельство – приближение (10) табл. 3: оно оказывается в эпицентре событий, ибо гарантирует серьезнейший прогресс.

Существо проблемы хорошо иллюстрирует тщетность попыток [59] отказаться от (10) – ведет это в совершенно непроходимые математические дебри, лишённые к тому же ясной физической основы.

Непрерывно стоит подчеркнуть, что первая строка табл. 3 – точные выражения до введения (10). И наконец, для решающих уточнений достаточно первого из приближений (10) и фразы: « ρ_{23} зависит только от «2»+«3»»; это лишь последующие математические обстоятельства заставляют перейти к $\rho_{23} \approx \rho_2 \cdot \rho_3$.

Фактически отказаться от обсуждаемого приближения, но сохранить при этом все формальные преимущества факторизации типа (10) позволяет метод полуклассического представления [23]. Оказывается, здесь

$$\rho_3 \rightarrow \rho'_3 = Z^{-1} \exp\left(-\frac{1}{k\Theta} (H_3 + V)\right). \quad (13)$$

Потенциал V определен в п. 3 § 3; Z – нормировка ($\text{Sp}_3 \rho'_3 = 1$); k – постоянная Больцмана; Θ – температура.

Дело в том, что (10) с дополнением (13) никак нельзя трактовать как весьма приближенное ρ из (1) – ведь для V предварительно решается самосогласованная задача

$$\left. \begin{aligned} V &= \lim_{t \rightarrow \infty} \text{Sp}_1 \text{Sp}_2 C^{-1} \rho_1 \rho_2 C U^{(2)}; \\ i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} &= (H_1 + H_2 + U^{(2)}(\mathbf{R}(t))) C; \\ M \ddot{\mathbf{R}} &= -\text{grad}_{\mathbf{R}} V \end{aligned} \right\}. \quad (14)$$

Содержание (14) определяет сочетание уравнения Шредингера для внутримолекулярных степеней свободы ($U^{(2)}$ – бинарная кулоновская энергия) при классических центрах масс ($\mathbf{R}(t)$ – межмолекулярное расстояние), движение которых регламентирует классическая механика (M – приведенная масса) с тем же V ; формула для V – обычное квантовое определение «оператора одной из подсистем».

Идейную сторону (14) подчеркивает разница ее с часто используемым в квантовой химии аналогичным приемом [47]. Один из главных итогов [23] – доказательство, что сочетание (10), (13), (14) эквивалентно эффективному переносу проблемы «обратных связей» с динамической части задачи на статистическую.

Наконец, напомним, что (13) и (10) – первый и наиболее значительный шаг на пути учета «дрейфа». (Другой – пространственная дисперсия для очень дальних крыльев полосы). Именно эта операция изменяет облик усреднения по столкновениям – оно уже не сводится к тривиальному подсчету числа соударений в единицу времени.

3. Новый принципиальный момент, понимание которого достигается благодаря именно разбираемым приемам, – интерференция квантовых состояний [14, 22, 42, 56, 57]. Формально она эквивалентна значимости недиагональных матричных элементов супероператоров из табл.3. (Определение $y = \hat{L}x$ есть:

$y_{ab} = \sum_{a'b'} L_{ab,a'b'} x_{a'b'}$ с матричными элементами x_{ab} , y_{ab} обычных операторов x , y ; $L_{ab,a'b'}$ с $ab \neq a'b'$ – недиагональные элементы \hat{L}). Нетрудно понять, как радикально (в сравнении с простейшим вариантом $L_{ab,a'b'} \sim \delta_{aa'} \delta_{bb'}$) меняется математическая программа задачи.

Понятна сугубо квантовая генеалогия подобных усложнений. Действительно, отличные от нуля недиагональные матричные элементы влекут за собой некоммутативность оператора, а это и есть та самая особенность математического аппарата, что приводит к разной физической картине в квантовой и классической теориях.

Физическую структуру интерференции в процессе столкновений молекул можно представить весьма наглядно. Пусть $\psi_{a_1}, \psi_{a_2}, \psi_{a_3} \dots$ – волновые функции «активной» молекулы в серии последовательных соударений.

$$\psi_{a_1} \rightarrow \psi_{a_2} \rightarrow \psi_{a_3} \rightarrow \dots \quad (15)$$

Если $\psi_{a_{j+1}}$ и ψ_{a_j} в цепочке (15) отличаются только на фазовый множитель (т.е. $\psi_{a_{j+1}} = \psi_{a_j} \exp(i\varphi_{j+1})$ с вещественной φ_{j+1}), то интерференция отсутствует (подобную ситуацию часто называют адиабатической). Интерференция отвечает вариант со сменой индекса квантового состояния ($a_1 \neq a_2 \neq a_3$ и т.д.).

Теперь понятно, что интерференцию можно назвать «короткой» (буквально: столкновение за столкновением) памятью о предыстории». В этой же терминологии «дрейф» предстает как «длинная память». (К этому стоит добавить, что при малых давлениях (6) переходит в описание эффекта Дике – см. о нем [42]). И, таким образом, не слишком близкие друг к другу эффекты стали связанными в

довольно стройной концепции. Уже можно утверждать, что по мере роста смещенной частоты $|\omega - \omega_0|$ «короткая» память превращается в «длинную».

5. Заключение

Центральное место должно принадлежать заявлению, что задача о крыльях спектральных линий — вполне самостоятельная физическая проблема. Специфика ее в сравнении с хорошо изученной картиной центра линии, впрочем, не удивительна — ведь сейчас речь идет о диаметрально противоположной асимптотике. Приведенные теоремы, их следствия, роль (классического) движения центров масс, определенные особенности кинетических тождеств и образуют ту совокупность факторов, что делает вопрос о периферии контура совершенно выделенным. Еще раз подчеркнем, что понимание этого достигается непосредственно из «первых принципов», на «языке уравнений», без каких-либо конкретных приближений.

Один из серьезнейших аргументов [1–6] — интерпретация всего известного, и весьма разнородного, эмпирического материала по радиационным процессам в крыльях линий и полос. Она совершенно непринужденна и проходит в рамках единой концепции.

Перечисленные обстоятельства оказываются существенными, когда речь заходит о проблеме распространения света, частота которого попадает на крыло полосы или между ее сильными линиями. Пример тому — проблема интервала 8–12 мкм, дискуссия по которой длится уже много лет. В сущности, рис. 3–5 демонстрируют, как понимание физической картины крыльев полос снимает эту проблему. В [1–6] приведены многочисленные примеры расчета прозрачности, причем расчета с экспериментальной точностью.

1. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. — Новосибирск: Наука, 1986.
2. Несмелова Л. И., Творогов С. Д., Фомин В. В. Спектроскопия крыльев линий. — Новосибирск: Наука, 1977.
3. Зуев В. Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. — М.: Сов. радио, 1970.
4. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. — ДАН СССР 1987, т. 294, с. 68.
5. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. — Изв. АН СССР ФАО, 1987, т. 23, №10.
6. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. — Изв. вузов СССР. Физика, 1987, №10.
7. Doucen R. L., Cousin C., Boulet C., Henry A. — Appl. Optics, 1985, v. 24, p. 897.
8. Cousin C., Doucen R. L., Boulet C., Henry A. — Appl. Optics, 1985, v. 24, p. 3899.
9. Докучаев А. Б., Павлов А. Ю., Тонков М. В. — Оптика и спектроскопия, 1985, т. 58, с. 1252.
10. Mc-Coy J., Rensch D. B., Long R. K. — Appl. Optics, 1969, v. 8, №4.
11. Москаленко Н. И. — Изв. АН СССР. ФАО, 1974, т. 10, №9.
12. Bignell K., Saïdy F., Sheppard P. A. — J. O. S. A., 1963, v. 53, №4.
13. Burch D. E. — Semi-Annual Technical Report. AFCKL, 1970.
14. Fano U. Phys. Rev., 1963, v. 131, p. 259.
15. Кубо Р. Статистическая механика. — М.: Мир, 1967.
16. Исихара А. Статистическая радиопизика. — М.: Мир, 1973.
17. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1971.
18. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. — М.: Мир, 1978.
19. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974.
20. Аллен Л., Эберли Дж. Оптический резонанс и двухуровневые атомы. — М.: Мир, 1978.
21. Раутиан С. Г., Смирнов Г. И., Шалагин А. М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. — Новосибирск: Наука, 1979.
22. Бурштейн А. И. Лекции по курсу «Квантовая кинетика». — Новосибирск, 1968.
23. Гордов Е. П., Творогов С. Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. — Новосибирск: Наука, 1984.
24. Агеев Б. Г., Гордов Е. П., Пономарев Ю. Н., Творогов С. Д. — ДАН СССР, 1983, т. 268, с. 1105.
25. Агеев Б. Г., Гордов Е. П., Пономарев Ю. Н., Творогов С. Д. — Изв. АН СССР. Сер. физич., 1985, т. 49.
26. Ludwig C. B., Ferriso C. C., Malknues W. — J. Q. S. R. T., 1982, v. 28, 103.
27. Varanasi P., Shou S., Penner S. S. — J. Q. S. R. T., 1968, v. 8, p. 1537.
28. Бурштейн А. И., Темкин С. И. Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях. — Новосибирск: Наука, 1982.
29. Гайдаенко В. И., Кузнецов М. Н. — Оптика и спектроскопия, 1937, т. 46, с. 663.
30. Гайдаенко В. И. — Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50, с. 158.
31. Кузнецов М. Н. — Оптика и спектроскопия, 1984, т. 57, с. 417.
32. Boulet C., Robert D., Galatry L. — J. Q. S. R. T., 1978, v. 20, p. 371; J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 751.
33. Riclet-Mariel D., Boulet C., Levy A. — J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 787.
34. Boulet C., Robert D. — J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 4288.
35. Lacomte N., Levy A. — J. Chem. Phys., 1984, v. 80, p. 2429.
36. Marteau Ph., Boulet C., Robert D. — J. Chem. Phys., 1984, v. 80, p. 3632.
37. Thomas M. E., Nordstrom R. J. — J. Q. S. R. T., 1982, v. 28, p. 351; *ibid.*, p. 364.
38. Gordon R. J. — Adv. Magn. Reson., 1968, v. 3, p. 1.

39. Пестов Э.Г. — ЖЭТФ, 1984, т. 86, с. 1643.
40. Karplus R., Schwinger J. — Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 1020.
41. Margenau H. — Phys. Rev., 1935, v. 48, p. 755
42. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков А.Е. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. — М.: Наука, 1979.
43. Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R. — J. O. S. A., 1969, v. 59, p. 267.
44. Баранов Ю.М., Буланин М.О., Тонков М.В. — Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50, с. 613.
45. Birnbaum G. — J. Q. S. R. T., 1975, v. 21, p. 597.
46. Armstrong R.L. — J. Q. S. R. T., 1982, v. 28, p. 293.
47. Никитин Е.Е. Динамика молекулярных столкновений. — М.: ВИНТИ, 1983.
48. Фомин В.В. Молекулярное поглощение в инфракрасных окнах прозрачности. — Новосибирск: Наука, 1986.
49. Bulanin M.O., Dokuchaev A.V., Tonkov M.V., Filiprov N.N. — J. Q. R. T., 1984, v. 31, p. 521.
50. Гальцев А.П. — Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, с. 309. Там же, т. 37, с. 420. Там же, 1975, т. 39, с. 850.
51. Гальцев А.П., Цуканов В.В. — Оптика и спектроскопия, 1979, т. 46, с. 467. Там же, 1983, т. 55, с. 273. Там же, 1977, т. 42, с. 1063. Там же, 1978, т. 45, с. 75.
52. Zwanzig R.W. — J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 338.
53. Файн В.М. Фотоны и нелинейные среды. — М.: Сов. радио, 1972.
54. Fiutak J., Van Kranendonk J. — Can. J. Phys., 1962, v. 40, p. 1085.
55. Лэкс М. Флуктуации и когерентные явления. — М.: Мир, 1974.
56. Ven-Reuven A. — Phys. Rev., 1966, v. 145, p. 7.
57. Черкасов М.Р. — Оптика и спектроскопия, 1976, т. 49, p. 7.
58. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Квантовая теория распространения электромагнитного поля. — Новосибирск: Наука, 1978.
59. Rover A. — Phys. Rev., 1972, v. 6A, p. 1741; *ibid.*, 1973, v. 7A, p. 1078.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, г. Томск

Поступила в редакцию
28 сентября 1987 г.

S.D. Tvorogov. **Physical picture of the spectral line wings.**

It is shown on the basis of the «first principles» that the problem of line contour periphery is an independent physical problem. The reference expression for the line center generally accepted should be completed by the description of movement of molecular mass centers.