

С.Д. Творогов

ПРОБЛЕМА ПЕРИФЕРИИ КОНТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В АТМОСФЕРНОЙ ОПТИКЕ

Подведены некоторые итоги решения задачи о периферии контура спектральных линий. Возможности построенной теории крыльев линий для существенных спектроскопических приложений в атмосферной оптике проиллюстрированы несколькими примерами.

§1. Физическая картина крыльев спектральных линий

Значимость спектральных участков с относительно малым молекулярным поглощением весьма существенна для атмосферной оптики. Во-первых, они во многом определяют спектр уходящего излучения Земли со всеми последствиями для оценок теплового баланса планеты. Во-вторых, спектральные измерения поставляют информацию об оптических свойствах аэрозоля – важной фракции атмосферы, но столь изменчивой, что подобные сведения – порой единственная возможность ее контроля. В-третьих, именно в этих участках, естественно, выбираются частоты для работающих через атмосферу систем.

При этом возникают довольно нетривиальные обстоятельства, имеющие иногда даже длительную историю. Один из самых известных примеров – проблема интервала 8–12 μ – вопрос о точной причине неселективного (чтобы подчеркнуть это, используется термин <континуум>) ослабления, обязанного своим происхождением водяному пару; задача эта обсуждается в § 2. Другая иллюстрация – длинноволновое крыло полосы 4,3 μ CO_2 , практическая известность которого связана с наблюдением факелов ракет, а теоретическая – с тем, что хорошо изученная структура спектра CO_2 делает это крыло буквально <полигоном> для апробации идей описания периферии контура (см. § 3).

Академик В. Е. Зуев обратил внимание на подобные моменты еще в [1], подчеркнув, что описание периферии контура несомненно заставит искать новые физические идеи. И это было понято тогда, когда мнение об исчерпывающей роли дисперсионного контура в приложениях атмосферной оптики было общепринятым. Точность этого прогноза демонстрирует, по существу, статья [2], здесь ограничимся только кратким комментарием.

Рис. 1 поясняет определения фигурирующих далее терминов: уровни 1 и 2 поглощающей свет (<активной>) молекулы смещены в положения 1' и 2' столкновением ее с <буферной>, и возникает контур линии – отличный от нуля коэффициент поглощения k на частоте ω , не совпадающей с ω_0 . Периферия контура (или крылья спектральных линий) определена условием <смещенная частота $\Delta\omega = |\omega - \omega_0| \gg \gamma$ > (рис. 1, заштрихованные участки). Ее особенности целиком связаны со столкновениями молекул – это одна из причин уширения линии, поскольку учет здесь эффекта Доплера (остальные факторы несущественны в условиях атмосферы) – проблема сугубо техническая.

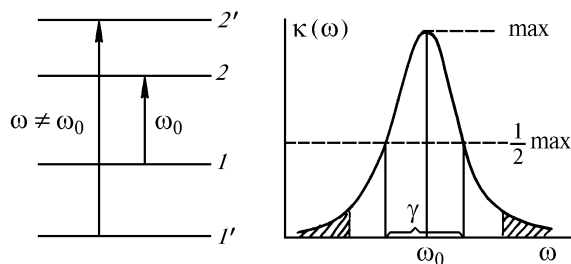


Рис. 1. К определению контура линии: γ – полуширина линии; ω_0 – ее центр – частота перехода в изолированной молекуле

Хорошо известна характерная для малых смещенных частот картина. На участке свободного пробега <активная> молекула энергично взаимодействует с полем, но поглощения кванта нет, ибо закон сохранения энергии (<золотое> правило Ферми по терминологии квантовой механики) не соблюден. Столкновение восстанавливает нарушенное полем равновесие, переводит молекулу в исходное <нижнее> состояние, <передает> поглощенный квант <буферной> молекуле, а <активная>, покинув соударение, сразу же повторяет предыдущий цикл.

При больших смещенных частотах <активная> молекула на участке свободного пробега индифферентна к полю, условия для исполнения <золотого> правила возникают именно в процессе соударения, поглощенный квант <нагружен> на <активную> молекулу, и, чтобы повторить предыдущий цикл, необходим процесс релаксации серией нескольких последующих столкновений; этот этап эволюции молекулы можно назвать <дрейфом>.

И самое примечательное то, что во время этой релаксации <лишняя> внутренняя энергия молекулы приводит к направленному перемещению (своего рода <упорядочение молекулярного хаоса>) молекулы на расстояние, сравнимое с длиной волны. Длинноволновое приближение для центров масс молекул, принимаемое как <вполне очевидное>, часто почти без комментариев, перестает исполняться, и в мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ (с нею связан коэффициент поглощения) появляется эффект, именуемый в электродинамике пространственной дисперсией. (Последнее означает соотношение $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon' \mathbf{E}(\mathbf{r}) + i \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ вместо

$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = (\epsilon' + i\epsilon'') \mathbf{E}(\mathbf{r})$ между индукцией $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ и напряженностью поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$; $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, и f связывает \mathbf{D} в точке \mathbf{r} с полем в других точках.) Отметим, кстати, что в электродинамике обычно обсуждается этот эффект для ϵ' (с этим связана, например, оптическая активность), и можно поэтому говорить о весьма специфичном проявлении пространственной дисперсии.

Другое обстоятельство, определяющее новые физические элементы в физической картине <периферия контура> – существенная роль классического (т.е. определяющего динамику центров масс) потенциала межмолекулярного взаимодействия V . В сущности, разъясняет это рис. 1 – крылья линий возникают из-за столкновений на малом межмолекулярном расстоянии R , и, как выясняется, гиббсовский множитель $z \propto \exp(-V(R)/k\Theta)$ (k – постоянная Больцмана, Θ – температура), которому пропорциональна вероятность расположения молекул на соответствующем R , определяет в значительной степени зависимость κ от смещенной частоты и температуры.

Эти идеи об особенностях периферии контура были систематически изложены в монографии [3], вышедшей под редакцией В.Е. Зуева, последующее их развитие – работы [4–7] и др.

Математическое воплощение предыдущих соображений предполагает некое уточнение исходного выражения для коэффициента поглощения. Фактически общепринятым является то, что можно назвать <бинарной концепцией> – мнением, что события, ведущие к контуру спектральной линии, разыгрываются в объеме, размеры которого существенно меньше длины световой волны. Поле поэтому можно считать пространственно однородным – длинноволновое приближение для центров масс, а многочастичный аспект проблемы сводится к элементарному подсчету числа столкновений. Однако и в [4] это показано, в сущности, на математическом уровне строгости, при описании периферии контура длинноволновое приближение для центров масс неприемлемо, и надобно повторить, но уже без этого приближения, стандартные квантовомеханические вычисления вероятности поглощения кванта. Итогом (с точностью до известного множителя) будет выражение

$$\kappa(\omega) = \text{Re} \int_0^{\infty} dt (\exp(i\omega t)) \text{Sp} A S B \rho S^{-1} B^*. \quad (1)$$

Унитарный оператор S – решение уравнения Шредингера, t – время; $i\hbar \partial S / \partial t = H S$, \hbar – постоянная Планка; $\rho = (1/Z) \exp(-H/k\Theta)$ – гиббсовская матрица плотности, Z – множитель нормировки ($\text{Sp} \rho = 1$); $B = M D$, M – проекция оператора дипольного момента молекулы на орт поляризации поля, $D = \exp(i(\omega/c)(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}))$, \mathbf{r} – координата центра масс <активной> молекулы, \mathbf{k}_0 – орт вектора Пойнтинга поля; $A = \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ с интегрированием по элементарному объему, и δ -функция появляется из определения дипольного момента единицы объема. В длинноволновом приближении $D = A = 1$ и (1) превращается в традиционное выражение для $\kappa(\omega)$.

Стоящие за (1) прагматические проблемы столь существенны, что вынужденным оказывается несколько странный, на первый взгляд, трюк – строится уравнение, именуемое обычно кинетическим, решением которого является уже известное (1). В его коэффициенты входят S и ρ , т.е. новая задача ничем не уступает по сложности (что, впрочем, совершенно естественно) исходной. Однако в этих коэффициентах гораздо яснее переход к бинарному варианту, классическим центрам масс и другим, более конкретным, приближениям.

Если n, m, \dots – квантовые индексы гамильтониана <активной> молекулы, то, как выясняется, $\kappa = \sum_{n,m} g_{nm}(\omega) M_{nm}$, и обсуждаемым кинетическим уравнением будет

$$i(\omega - \omega_{nm}) g_{nm} + M_{nm} \rho_m^{(1)} = (\omega - \omega_{nm})^2 \Gamma_{nm} + I_{nm}. \quad (2)$$

В (2) M_{nm} и $\rho_m^{(1)}$ – матричные элементы M и $\rho^{(1)}$ – гиббсовской матрицы плотности <активной> молекулы; ω_{nm} – центр линии, соответствующей переходу $m \rightarrow n$; Γ_{nm} и I_{nm} – матричные элементы операторов

$$\Gamma = \int_0^{\infty} dt (\exp(i\omega t)) \text{Sp}_y C(t) \rho^{(2)} g C^{-1}(t)_{(av)} \Phi; \quad (3)$$

$$I = (1/i\hbar) \int_0^{\infty} dt (\exp(i\omega t)) (\text{Sp} C [\partial U / \partial t, \rho^{(2)} g] C^{-1})_{(av)} \Phi. \quad (4)$$

Определения (3) и (4) содержат оператор g с матричными элементами g_{nm} , $\rho^{(2)}$ – гиббсовскую матрицу плотности <буферной> молекулы (и Sp_y – операция <шпур> по ее переменным); C – решение уравнения Шредингера для двух сталкивающихся молекул с кулоновской энергией межмолекулярного взаимодействия U , классическим движением центров масс <управляет> уже упоминавшийся потенциал V . Символом

$$(\dots)_{(av)} = Nv \int dR R z(R) \int dt_0 \quad (5)$$

обозначено усреднение по столкновениям; здесь N – число <буферных> молекул в единице объема; v – средняя скорость <активной> молекулы; t_0 – начало столкновения (т.е. определение начального условия уравнения для C). Наконец, Φ – среднее от D по функции, описывающей статистические свойства <дрейфа>.

Самое существенное в том, что уже в самом уравнении (2) оказались разделенными асимптотики <большие и малые смещенные частоты $\Delta\omega = |\omega - \omega_0|$ > (здесь ω_0 исполняет роль ω_{nm}): при описании периферии контура надобно только (3), а центра – лишь (4). Разумеется, это в значительной степени упрощает решение, поскольку позволяет заранее, еще до рассмотрения (2), прибегнуть к асимптотическим приемам при оценке (3) или (4).

Последующая программа упрощения (3) начинается с асимптотической оценки интеграла по t – здесь применим, и это доказывается точно, метод стационарной фазы; причем уравнение для стационарной точки сразу же трактуется как математическая формулировка закона сохранения энергии. Такое удачное сочетание математического и физического аспектов очень симптоматично – в подобных случаях оценка типа « \gg » может быть заменена на « \approx ». Сведение же динамических проблем к исследованию лишь одной точки порождает эффективные возможности для последующих упрощений.

Во-первых, теперь нет надобности рассматривать всю траекторию центров масс при столкновении молекул – достаточно ограничиться малой окрестностью стационарной точки и аппроксимировать прямолинейным путем этот участок; теорема Лиувилля позволяет именно сюда <перенести> усреднение (5). Во-вторых, квантовая задача сводится только к поиску собственных значений оператора $H_1 + H_2 + U$ ($H_{1,2}$ – гамильтонианы <активной> и <буферной> молекул) и их параметрической зависимости от t . (Эта величина входит в U через классические центры масс). В-третьих, для межмолекулярного расстояния в стационарной точке оказывается возможной весьма простая аппроксимация вида $R = C / \Delta\omega^a$ с постоянными C и a , а $\text{Sp}_y \rho^{(2)}(\dots)$ дает (вместе с другими числами из (5)) еще одну постоянную D' ; эти величины – очень медленные функции смещенной частоты.

Конечные формулы для коэффициента поглощения κ_j на периферии контура линии с центром ω_j и интенсивностью S_j обретают вид:

$$\begin{aligned}\kappa_j &= S_j q_j F_j G_j \Phi_j; \\ q_j &= (\omega / \omega_j) (1 - \exp(-\hbar \omega / k \Theta)) (1 - \exp(-\hbar \omega_j / k \Theta))^{-1}; \\ G_j &= D' C^{3/a} (|\omega - \omega_j| + |\omega + \omega_j| \exp(\hbar \omega_j / k \Theta)); \\ F_j &= (1/R_j) \int_0^{R_j} R (R_j^2 - R^2)^{-1/2} \exp(-V(R) / k \Theta) dR; \\ \Phi_j &= \exp(-(\omega^2 / c^2) d \tau_j).\end{aligned}$$

Последнее выражение написано для простейшей <диффузионной> модели <дрейфа>, d численно равно коэффициенту диффузии для давления 1 атм и τ_j исполняет роль времени релаксации:

$$\tau_j = (2\pi N v \int_0^{R_j} dR \operatorname{Re} \exp(-V(R) / k \Theta))^{-1}, \quad R_j = \alpha R_j$$

с еще одной постоянной α . Информация о всех константах есть в [3–11, 17, 19].

Мы не будем рассматривать конкретные приложения, ибо каждое из них предполагает специальное, и весьма обстоятельное, предисловие. Понятно, однако, что основу здесь должна составить простая и надежная методика вычисления исходной величины – коэффициента поглощения света. И качества эти предопределены ясной и исчерпывающей физической картиной периферии контура.

Последующие параграфы надо рассматривать только как некую иллюстрацию общих идей. Список подобных примеров можно продолжать неопределенно долго, и обсуждаемые случаи не являются чем-то уникальным – в уже цитированных монографиях и статьях читатель найдет описание других полос H_2O и CO_2 и спектров иных газов. Можно утверждать, что удалось количественно интерпретировать все известные экспериментальные данные о поглощении и излучении света в крыльях полос и линий (т.е. между сильными линиями полосы).

§2. Интервал 8 – 12 μ

Давно и хорошо экспериментально изучены и непременно цитируются основные свойства главного <окна прозрачности> атмосферы: $\kappa = a p P + b p^2$ с $a = a(\omega)$, $b = b(\omega)$, и p , P – парциальное давление водяного пара и общее давление газа; $b p^2 \gg a p P$, несмотря на $P \gg p$; $d \kappa / d \Theta > 0$ для атмосферных температур.

По поводу последнего надо добавить, что $d \kappa / d \Theta$ меняет знак при последующем увеличении Θ (рис. 2). Расчет (с привлечением системы LARA – созданной в ИОА СО РАН совокупности программ) показал, что ситуацию, скорее всего, должен разрешать учет слабых линий (с дисперсионным контуром) из рассматриваемого интервала.

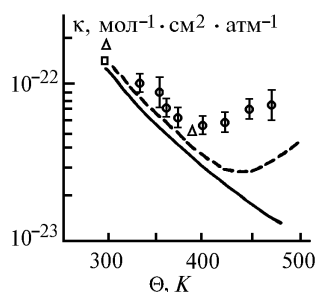


Рис. 2. Поглощение света в «окне прозрачности» атмосферы. По оси ординат: $b p^2$ – доминирующая часть κ для частоты 1200 см^{-1} . Экспериментальные данные для Δ и \square приведены в [32], и \square – в [33]; сплошная линия – расчет по аппроксимационной формуле из [33], штриховая – цитированные в тексте вычисления

Методическое содержание проблемы состоит в том, что известные гипотезы о происхождении континуума – они перечислены в первой колонке табл. 1 – неразличимы по своим последствиям, когда обсуждаются только что перечисленные закономерности. Например, во всех вариантах для описания температурной зависимости появляется одинаковый множитель $\exp(\eta / \Theta)$ с разным, естественно, смыслом постоянной η – см. табл. 1. Однако численно эти константы примерно одинаковы (чему, разумеется, есть свое объяснение), и невозможно отдать предпочтение ни одному из претендентов. Еще более непринужденно истолковываются в рамках любой гипотезы и остальные соотношения.

Выход из создавшейся ситуации (и, казалось бы, тупиковой – ведь не решать же задачу через мировые константы (!)) на самом деле довольно очевиден – надобно пролонгировать обсуждаемые идеи на смежные области (излучение света, нелинейная оптика), где их последствия различаются уже радикально, и прямые эксперименты исчерпывающе разрешают проблему.

Практическая и научная важность вопроса об <окне прозрачности> атмосферы неоднократно обсуждалась в работах В.Е. Зуева (см., кроме [1], еще [8–10] и монографию [11] проф. В.В. Фомина, одного из его учеников), и анализ этот в значительной степени способствовал становлению конструктивного подхода к его решению. Собственно, он уже сформулирован в предыдущем абзаце, и далее схематично представлены итоги его реализации.

Т а б л и ц а 1

Гипотеза о происхождении континуума и исходная ссылка	Смысл η
Крылья вращательной полосы паров воды H ₂ O [34]	Глубина потенциальной ямы
Димеры H ₂ O [35]	Энергия связи
Аэрозоль [36]	Теплота парообразования на одну молекулу
Ионные кластеры [37]	« « « «

П р и м е ч а н и е . Есть предложение [38] трактовать континуум как эффект квантовой оптики, и критика его – за пределами этой статьи.

Начнем с задачи о коэффициенте излучения χ , фигурирующем в уравнении переноса. Обычная трактовка полуклассической электродинамикой собственного излучения среды как квантовых флуктуаций равновесного дипольного момента, широко известная в статистической физике флуктуационно-диссипационная теорема и уравнения Максвелла с введенными в них по типу Ланжевеновских процессов флуктуациями гласят, что необходимым и достаточным условием локального термодинамического равновесия (т.е. соотношения $\chi = B$ к с функцией Планка B) будет отсутствие пространственной дисперсии $\text{Im } \epsilon$. В §1 разъяснялось уже принципиальное происхождение подобной дисперсии именно из физической картины периферии контура, и поэтому в крыльях полос локальное термодинамическое равновесие должно нарушаться. Есть надежное экспериментальное подтверждение этого прогноза [12, 13], и, в сущности, очевидно, что остальные предположения о природе континуума не в состоянии истолковать обсуждаемый факт.

Другой аналогичный по значимости аргумент связан с нелинейной спектроскопией, и вся соответствующая экспериментальная программа исполнена в Институте оптики атмосферы СО РАН [14–16]. В §1 уже подчеркивалась роль классического потенциала межмолекулярного взаимодействия, и по правилам квантовой механики V есть среднее по матрице плотности ρ внутримолекулярных переменных от <бинарной> кулоновской энергии. В сильном лазерном поле ρ зависит от его интенсивности I , и уже представленная <причинная цепочка> влечет за собой нелинейный эффект – зависимость κ от I . И примечательно то обстоятельство, что в нелинейной спектроскопии обычно исследуются резонансные процессы на обязательно изолированных линиях (малоуровневые системы нелинейной оптики); здесь же условие <большая смещенная частота> необходимо так же, как и <крыло полосы>, где сумма большого числа линий (в этом смысле эффект коллективный) усиливает слабые нелинейные нерезонансные взаимодействия на квантовых переходах.

Экспериментальные данные продемонстрировали изотопическую особенность нелинейного эффекта: $\kappa(I)$ для H₂O и D₂O различен, но линейное поглощение обоими изотопами одинаково. Другой интересный факт – диаметрально противоположная зависимость времени релаксации от поля в резонансном и нерезонансном случаях. Оба результата трактуются совершенно естественно теорией периферии контура.

§3. Крыло полосы 4,3 м СО₂

Возможности теории крыльев линий количественно описывать экспериментальные данные по крыльям полосы 4,3 м СО₂ демонстрировались неоднократно. И одно из практических приложений – очень компактная методика расчета коэффициента поглощения и функции поглощения в полосах СО₂ [17], гарантирующая <экспериментальную> точность (т.е. ошибка не превосходит допускаемую при измерениях). Как иллюстрацию качественных возможностей теории можно отметить описание двойных пересечений спектральных кривых, снятых при разных температурах; совпадение пределов <кусочной> аппроксимации у [18] с границами так называемой <дисперсии мультиполей>, естественно возникающей в самой теории, и т.д.

Определенный практический интерес представляет обнаружение спектральных точек, где коэффициент поглощения практически не зависит от температуры. Понятна значимость подобных частот для проблемы зондирования – ведь их выбором фактически можно избавиться от одной из неизвестных величин, и в [19] приведен убедительный на эту тему пример оценки общего содержания СО₂ из измерений <вертикальной> прозрачности.

Одно из интересных следствий теории – возможность поставить и решить обратную задачу об извлечении классического потенциала межмолекулярного взаимодействия из эмпирических данных о коэффициенте поглощения в крыльях полос. Четыре момента здесь существенны: во-первых, этот потенциал совпадает с тем, что фигурирует при вычислении термодинамических величин; во-вторых, нет надобности постулировать предварительно его форму (что характерно для иных методов); в-третьих, появляется информация о V именно для малых межмолекулярных расстояний; в-четвертых, измерения для разных Θ позволяют построить $V(\Theta)$. Само существование последней зависимости следует из определения V в квантовой механике (см. §1) – ведь ρ зависит от Θ (см. также [20]).

Иллюстрацию обсуждаемой темы содержат рис. 3 и табл. 2. Параметры ϵ и σ потенциала Леннард-Джонса $V(R) = 4\epsilon((\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6)$ для пары СО₂ – СО₂ были как функции температуры извлечены из эмпирических данных до $\Theta = 700$ К. Они были пролонгированы до $\Theta = 10^3$ К, и итоги сравнения вычисленного затем коэффициента поглощения с соответствующими экспериментальными цифрами, представленные в табл. 2, гласят о весьма убедительном совпадении. Это вселяет уверенность, что гарантируется точный расчет температурной зависимости коэффициента поглощения для частот, используемых для обращения спутниковых данных об уходящем излучении.

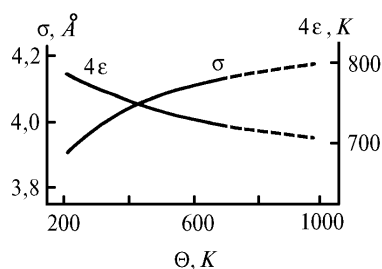


Рис. 3. Параметры потенциала Леннард-Джонса как функции температуры: сплошные кривые ϵ и σ – решение обратной задачи по экспериментальным данным [33], штриховые – экстраполяция

Таблица 2

$\omega, \text{см}^{-1}$	Измеренное $\kappa, \text{см}^{-1} \cdot \text{амга}^{-2}$	Расчет
2410	0,00353	0,00326
2420	0,00182	0,00180
2430	0,00105	0,00106
2440	0,000683	0,000693
2450	0,000464	0,000474
2460	0,000310	0,000311
2470	0,000181	0,000182
2480		0,000130

Примечание. Экспериментальные и расчетные данные для $\Theta = 920^\circ\text{К}$.

§4. О нарушении локального термодинамического равновесия в верхних слоях атмосферы

Теперь приведем пример последствия тех весьма общих моментов теории контура, которые оказались понятыми при обсуждении его периферии – коэффициент излучения в верхних слоях атмосферы. В §2 уже констатирована связь между нарушением локального термодинамического равновесия и пространственной дисперсией мнимой части диэлектрической проницаемости. При малой плотности газа вполне очевидны порождающие такую дисперсию общие обстоятельства: большая в сравнении с длиной волны величина свободного пробега и влияние столкновений на доплеровский контур. К этому добавляются факторы, влекущие за собой отклонение матрицы плотности от стандартной гиббсовской формы, – флуктуации функции распределения центров масс и химические реакции. Последнее стоит подчеркнуть отдельно, имея в виду пассивные приемы зондирования (например, лимбовые измерения со спутников) верхней атмосферы.

Перечень необходимых формул есть в [21], и здесь мы обсудим только сугубо качественный аспект, опять-таки касающийся самой природы нарушения локального термодинамического равновесия в верхних слоях атмосферы.

Стандартная трактовка этого вопроса, начатая статьей [22] и детально повторенная в [23, 24], исходит из постулативного заявления, что весьма редкие (при малом давлении газа) столкновения не способны восстановить равновесие колебательных (и электронных) состояний. (Порой – см., например, [25] – позиция эта звучит совершенно прямолинейно: в матрицу плотности вводится «другая» колебательная температура, и она объявляется объектом обратной задачи). Приемом, переводящим эту априорную предпосылку на математический язык, избирается «балансная схема»: переходы между состояниями молекулы из-за ее взаимодействия с полем и межмолекулярных столкновений трактуются абсолютно идентично (в терминах «соударение»), фигурируют аддитивно и независимо друг от друга при подсчете актов «прихода» и «ухода» с некоего энергетического уровня. При подобной акции ссылки на прием с коэффициентами Эйнштейна во время записи уравнения переноса, в сущности, неизбежны, и это, казалось бы, придает должную солидность всей концепции. Но на самом деле здесь и скрыта весьма тонкая ловушка.

Действительно, привлечение коэффициентов Эйнштейна – прием совершенно безупречный, когда обсуждается равновесная ситуация (например, излучение в полости с абсолютно черными стенками) – ведь тогда, по правилам квантовой электродинамики [26], срабатывает аналогия фотоны – частицы, ибо для полного описания ситуации достаточна энергия поля. Надобно помнить, что волновые функции фотонов существуют в том пространстве, которое является Фурье-преобразованием реального мира [26, 27], и возможность ссылаться на аналогию фотоны – частицы (а отсюда и на возможность одинаково трактовать столкновение молекула – молекула и «столкновение» молекула – фотон) надо доказывать отдельно; это же касается и понятия «плотность фотонов», совершенно необходимого при подобной записи уравнения переноса. Но это уравнение призвано описать распространение света – процесс совершенно неравновесный в том смысле, что должны фигурировать обязательно бегущие волны, а не стоячие, ассоциирующиеся с равновесием именно поля. (Как, скажем, в замкнутой полости, где нет переноса энергии: обращение в нуль вектора Пойнтинга – определяющая черта стоячих волн).

Принципиальное последствие обсуждаемого сейчас взгляда на проблему в том, что коэффициент излучения оказывается функцией интенсивности (!?) – ситуация, которая по правилам современной статистической полуклассической электродинамики должна появляться только для сильного лазерного поля. (См. обсуждение этого вопроса, например, в [28]). Уже давно понято (в частности, в задаче о контуре линии), что при решении любой конкретной задачи о взаимодействии поля и молекулы надобно рассматривать именно влияние столкновений на это взаимодействие. (Некоторые качественные аспекты упомянуты были в §1). Делается это в рамках уравнения для матрицы плотности (или уравнения Шредингера), где никакого «равноправия» и независимости поля и столкновений, разумеется, нет. Применение подобной процедуры (обычной, кстати, в лазерной физике [28], нелинейной спектроскопии [9], физике плазмы [30]) и приводит к сочетанию уравнений Максвелла, Шредингера и флуктуационно-диссипационной теоремы с последствиями для коэффициента излучения, уже обсуждавшимися в начале параграфа.

При пространственной дисперсии типа обсуждаемой в §1 выражениями для κ и коэффициента излучения χ будут:

$$\kappa = (4 \pi \omega / c) \operatorname{Im} K(\omega, \lambda) \Big|_{\lambda=\omega/c} ;$$

$$\chi = (4 \hbar \omega^5 / \pi^2 c^4) \int_0^\infty \frac{d\lambda \lambda^2 \operatorname{Im} K(\omega, \lambda) \Lambda(\omega, \lambda)}{|\lambda^2 - \omega^2 / c^2 - (4 \pi \omega^2 / c^2) \Gamma(\omega, \lambda)|^2} .$$

Здесь Γ – преобразование Фурье по r от f ,

$$\Lambda = \sum_{n, m} \frac{\rho_n^{(1)} + \rho_m^{(1)}}{\rho_n^{(1)} - \rho_m^{(1)}} K_{nm} ,$$

и Γ_{nm} появляются после представления κ (если расписать S_p в (1)) как суммы по спектральным линиям. Последнее выражение – общая формулировка флуктуационно-диссипационной теоремы для ситуации, когда матрица плотности не гиббсовская (например, из-за химических реакций); в противном случае

$$\Lambda = \frac{1 + \exp(-\hbar \omega / k \Theta)}{1 - \exp(-\hbar \omega / k \Theta)} \Gamma .$$

Стоит отметить еще одну интересную физическую проблему – построение той функции распределения $W(\mathbf{r}, t, \mathbf{v})$ для центров масс \mathbf{r} и их скоростей \mathbf{v} (t – время), которая, собственно, и дает описание пространственной дисперсии $\operatorname{Im} \epsilon$ для газа малой плотности. Постановка такой задачи физической кинетики – тоже следствие физической картины контура линии. И здесь фактически скрыт ответ на вопрос – сколь обосновано использование в расчетах, касающихся верхней атмосферы, только контура Фойгта?; ведь последний игнорирует существенный, как выясняется, фактор – влияние столкновений на доплеровский контур. Отметим, кстати, что довольно обширные экспериментальные сведения об этом получены в Институте оптики атмосферы [31], и развитие соответствующих экспериментальных методов было инициировано академиком В.Е. Зуевым.

1. Зуев В. Е. Прозрачность атмосферы для видимых и инфракрасных лучей. М.:Сов. радио, 1966. 318 с.
2. Творогов С. Д. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 1. С. 13–26.
3. Несмелова Л. И., Творогов С. Д., Фомин В. В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
4. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 213 с.
5. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 4. С. 38–45.
6. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 5. С. 3–19.
7. Творогов С. Д., Родимова О. Б., Несмелова Л. И. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 5. С. 468–483.
8. Зуев В. Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М.:Сов. радио, 1970. 496 с.
9. Зуев В. Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере. М.:Радио и связь, 1981. 288 с.
10. Зуев В. Е., Макушкин Ю. С., Пономарев Ю. Н. Спектроскопия атмосферы. Л.:Гидрометеоздат, 1987. 262 с.
11. Фомин В. В. Молекулярное поглощение в атмосферных окнах прозрачности. Новосибирск:Наука, 1986. 232 с.
12. Ludwig C., Ferriso C.C., Malkmus W., Boynton T.P. // JQRST. 1968. V. 5. N 5. P. 697–714.
13. Varanasi P., Shou S., Penner S.S. // JQRST. 1968. V. 8. N 8. P. 1537–1541.
14. Агеев Б. Г., Гордов Е. П., Пономарев Ю. Н., Творогов С. Д., Чистякова Л. К. // ДАН СССР, 1983. Т. 268. N 5. С. 1105–1107.
15. Агеев Б. Г., Гордов Е. П., Пономарев Ю. Н., Творогов С. Д. // Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1985. Т. 49. N 3. С. 459–465.
16. Агеев Б. Г., Никифорова О. Ю., Пономарев Ю. Н., Сапожникова В. А., Чистякова Л. К. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N 1. С. 49–54.
17. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1988. Т. 24. N 2. С. 212–220.
18. Menoux V., LeDouchen R., Boissoles I., Boulet C. // Appl. Opt. 1991. V. 30. N 3. P. 281–286.
19. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 3. С. 16–20.
20. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. М.:Наука, 1981. 671 с.
21. Творогов С. Д. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 9. С. 995–1005.
22. Curtis A.R., Goody R.M. // Proc. Roy. Soc. 1956. V. 236A. N 1205. P. 193–206.

23. Гуди Р. Атмосферная радиация. М.: Мир, 1966. 522 с.
24. Швед Г. М. // *Астрономический журнал*. 1974. Т. 51. Вып. 4. С. 841–851.
25. Zacher A. S., Sharma R. D. // *J. Geophys. Res.* 1975. V. 90. P. 467–484.
26. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М.: ИЛ, 1956. 491 с.
27. Ахиезер А. И., Берестецкий В. Б. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1969. 623 с.
28. Волновые и флуктуационные процессы в лазерах. // Под ред. Ю. Л. Климонтовича. М.: Наука, 1974. 415 с.
29. Раутиан С. Г., Смирнов Г. И., Шалагин А. И. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука, 1979. 312 с.
30. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
31. Зуев В. Е., Лопасов В. П., Пономарев Ю. Н. // *ДАН СССР*. 1976. Т. 231. N 5. С. 142–145.
32. Montgomery G. P. // *Appl. Opt.* 1978. V. 17. N 15. P. 2299–2305.
33. Roberts R. E., Selfy I. E. A., Bibermann L. M. // *Appl. Opt.* 1976. V. 15. N 7. P. 2085–2091.
34. Elsasser W. M. // *Phys. Rev.* 1938. V. 53. N 9.
35. Жевакин С. А., Наумов А. П. // *Изв. вузов. Сер. Радиофизика*. 1967. Т. 10. N 9–10. С. 1213–1243.
36. Малкевич М. С. Оптические исследования атмосферы со спутников. М.: Наука, 1973. 303 с.
37. Carlson B. V. // *Infrared Physics*. V. 19. P. 549–557.
38. Hudis E., Ben-Aryeh Y., Oppenheim U. P. // *Phys. Rev. A*. 1991. V. 43. N 7. P. 3631–3638.
39. Hartmann I. M., Perrin M. Y. // *Appl. Opt.* 1989. V. 28. N 13. P. 2550–2553.
40. Hartmann I. M., Boulet C. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. N 10. P. 6406–6419.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
26 августа 1994 г.

S. D. Tvorogov. Spectral Line Periphery Problem in Atmospheric Optics.

Some results of solution of the problem of the spectral line periphery are reviewed. Some examples to illustrate the potentialities of the developed line wing theory for important spectroscopic applications to the atmospheric optics are given.