

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.14; 535.342 : 539.196

Асимптотический и квазистатический подходы в теории контура спектральной линии

С.Д. Творогов, О.Б. Родимова*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 27.09.2011 г.

Обсуждаются два основных варианта описания поглощения света при больших смещенных частотах: асимптотический и квазистатический. Анализируются приближения, лежащие в основе этих подходов. Показано, что главные физические особенности задачи связаны с определяющей ролью статистического усреднения с классическим потенциалом межмолекулярного взаимодействия. Различия между рассматриваемыми вариантами относятся к выбору стратегии расчета и не являются решающими для понимания физики процесса поглощения. Проведенный анализ показывает, что проблему поглощения в крыльях линий колебательно-вращательных спектров молекул можно считать решенной при условии, если известен потенциал межмолекулярного взаимодействия. Физические особенности поглощения в крыльях линий иллюстрируются рядом примеров, рассмотренных в рамках асимптотического подхода.

Ключевые слова: теория контура спектральных линий, операторы Мёллера, крылья линий, полуклассический подход, квазистатический подход, потенциал межмолекулярного взаимодействия; spectral line shape theory, Möller operators, line wings, semiclassical approach, quasistatic approach, intermolecular interaction potential.

Введение

Процессы поглощения света в области частот, отвечающих колебательно-вращательным спектрам молекул, широко обсуждаются в спектроскопии. Основные закономерности поглощения вблизи центров спектральных линий (резонансное приближение) сформулированы уже давно и являются общепринятыми. Рассмотрение периферии (крыльев) спектральных линий породило большое количество различных подходов к проблеме. В настоящей статье обсуждается современное состояние вопроса путем сопоставления двух основных вариантов описания поглощения света при больших смещенных частотах: асимптотического [1–21] и квазистатического [22–33]. Результатом анализа является убеждение, что инвариантные элементы обеих версий можно объявить качественными признаками физической картины периферии контура и тем самым считать проблему в теоретическом отношении решенной.

В разд. 1 изложено решение, полученное из точного квантового выражения для спектрального коэффициента поглощения по правилам асимптотического анализа. Ключевым и, по существу, единственным является условие «смещенная частота превосходит полуширину линии», а многочисленные приближения и упрощения – только его математические следствия. Хотя многие соотношения

этого варианта были получены прежде, статья содержит новый элемент – применение оператора Мёллера для волновых функций взаимодействующих молекул в области их максимального сближения. Это предоставляет возможность написать конечное выражение [см. формулу (30)] в виде, когда в принципе возможен расчет *ab initio*.

Вариант, именуемый квазистатической теорией, представлен в разд. 2. Он, как известно, опирается на две акции: во-первых, координаты относительного движения центров масс объявляются параметрами (а не аргументами гамильтониана) и, во-вторых, фактически игнорируется коммутатор между гамильтонианом свободной молекулы и кулоновской энергией межмолекулярного взаимодействия. Условие для исполнения обоих предположений звучит как «смещенная частота больше или сопоставима с частотой центра линии».

Предпринятый в настоящей статье анализ, однако, убеждает, что даже при этом условии упомянутый коммутатор может не быть достаточно малым. Та математическая редакция, которая является финальной для квазистатической теории, получается, если только вращение молекул (речь идет о колебательно-вращательном спектре) полагать классическим (предположение, вполне приемлемое по оценке соответствующей волны де Бройля).

Обе версии – асимптотическая и квазистатическая – имеют совпадающие элементы. Они связаны с главными физическими особенностями задачи, которыми являются: определяющая роль статистического усреднения с классическим потенциалом

* [Станислав Дмитриевич Творогов]; Ольга Борисовна Родимова (rod.@iao.ru).

межмолекулярного взаимодействия; необходимость искать корреляцию между смещенной частотой и квантовым потенциалом взаимодействия молекул; формальное и фактически несущественное присутствие интерференции квантовых состояний (речь не идет об очень больших давлениях).

Различия касаются прагматических моментов, и они, казалось бы, имеют значение при выборе стратегии расчета для постановки конкретной прикладной либо обратной спектроскопической задачи. Тем не менее и они существенно дополняют общий анализ, свидетельствуя о возможности не слишком подробно интересоваться квантовыми деталями задачи. Разные аспекты этого вопроса обсуждаются в разд. 1 и 2.

Сопоставление вариантов представляет и определенный методический интерес: можно сделать более прозрачными итоги сопоставления расчета с экспериментальными фактами, что позволяет выяснить роль различных приближений.

1. Асимптотика «большие смещенные частоты» в теории контура спектральных линий

1.1. Решение кинетического уравнения для больших смещенных частот

С точностью до множителя

$$\kappa_0(\omega) = N_1(4\pi\omega / c\hbar)[1 - \exp(-\hbar\omega / k\Theta)],$$

где c – скорость света; \hbar – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; Θ – абсолютная температура; N_1 – число поглощающих молекул в единице объема, спектральный (для частоты ω) коэффициент поглощения есть

$$\kappa(\omega) = \text{Re Tr}_x M Q = \sum_{n,n'} M_{n'n} \text{Re } Q_{nn'}. \quad (1)$$

Здесь M – дипольный момент «активной» (взаимодействующей с полем) молекулы; Tr_x – операция «шпур» по ее внутримолекулярным переменным x ; в матричных элементах $(\dots)_{nn'} \equiv \langle n | \dots | n' \rangle$ фигурируют собственные функции $|n\rangle$ гамильтониана $H_1(x)$ активной молекулы. Относительно $Q_{nn'}$ в [1, 2] для асимптотики «большие смещенные частоты» написано кинетическое уравнение

$$i(\omega - \omega_{nn'})Q_{nn'} + M_{nn'}\rho_n^{(1)} = (\omega - \omega_{nn'})^2 (YQ)_{nn'} \quad (2)$$

с соответствующим супероператором Y . В (2)

$$\omega_{nn'} = (W_n^{(1)} - W_{n'}^{(1)}) / \hbar,$$

где $W_n^{(1)}$ – собственные значения H_1 ; $\rho_n^{(1)} \equiv \langle n | \rho^{(1)} | n \rangle$ для гиббсовской матрицы плотности $\rho^{(1)}$ активной молекулы.

Смысл асимптотики «большие смещенные частоты» определяется условием

$$\Delta\omega_{nn'} \equiv |\omega - \omega_{nn'}| \gg \gamma, \quad (3)$$

иными словами, смещенная частота $|\omega - \omega_{nn'}|$ значительно превосходит полуширину линии γ (т.е. ω достаточно далека от центров линий $\omega_{nn'} > 0$).

Системе уравнений (2) для $Q_{nn'}$ присущи все проблемы расчета многоуровневой квантовой системы. Однако оказывается возможным при выполнении неравенства (3) найти ее асимптотическое решение (все математические детали см. в [2])

$$\text{Re } Q_{nn'} = (\omega - \omega_{nn'}) \sum_{n_1 n_2} (\text{Re } Y_{nn', n_1 n_2}) \frac{M_{n_1 n_2} \rho_{n_2}^{(1)}}{\omega - \omega_{n_1 n_2}}, \quad (4)$$

$$\text{Re } Y_{nn', n_1 n_2} =$$

$$= \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \sum_{\alpha\alpha'} \left(\langle n\alpha | S | n_1\alpha' \rangle \rho_{\alpha'}^{(2)} \langle n_2\alpha' | S^{-1} | n'\alpha \rangle \right)_{st}. \quad (5)$$

В (5) фигурирует унитарный оператор S – решение бинарного уравнения Шредингера (t – время)

$$i\hbar \frac{\partial S}{\partial t} = [H_1(x) + H_2(y) + U(x, y | \mathbf{r}(t))] S \quad (6)$$

относительно квантовых состояний активной и буферной (y – внутримолекулярные степени свободы последней) молекул при классическом движении центров масс ($\mathbf{r}(t)$ – вектор, соединяющий центры масс). Далее $H_2(y)$ – гамильтониан буферной молекулы; $\rho^{(2)}$ – ее гиббсовская матрица плотности; $|\alpha\rangle$ – собственные функции H_2 (в последующем появятся соответствующие собственные значения $W_\alpha^{(2)}$, $\rho_\alpha^{(2)} = \langle \alpha | \rho^{(2)} | \alpha \rangle$). Через $U(x, y | \mathbf{r}(t))$ обозначена кулоновская энергия межмолекулярного взаимодействия. Символ $(\dots)_{st}$ – операция статистического усреднения по начальным условиям классической задачи об $\mathbf{r}(t)$ (ее явный вид будет представлен ниже).

Исходя из физической постановки задачи, к операции усреднения $(\dots)_{st}$ надо добавить $\sum_{\alpha'} \rho_{\alpha'}^{(2)}$, чтобы использовать свойство стационарности [34]: для усредняемой функции $\xi(t)$

$$\begin{aligned} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \sum_{\alpha'} \rho_{\alpha'}^{(2)} (\xi(t))_{st} = \\ = \lim_{t^* \rightarrow \infty} \frac{1}{2t^*} \sum_{\alpha'} \rho_{\alpha'}^{(2)} \left(\left| \int_0^{t^*} dt e^{i\omega t} \xi(t) \right|_{st}^2 \right) \frac{1}{\xi(0)}, \quad (7) \end{aligned}$$

если $\xi(0)$ не содержит переменных из $(\dots)_{st}$ и α' . После подстановки в (1) выражения (4) и выраже-

ния (5), подвергнутого преобразованию (7), для коэффициента поглощения получаем

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) = & \sum_{n,n'} |M_{nn'}|^2 \rho_{n'}^{(1)} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{(2)} \lim_{t^* \rightarrow \infty} \frac{1}{2t^*} \times \\ & \times \left(\int_0^t dt e^{i\omega t} \sum_{n_1 n_2 \alpha} \langle n\alpha | S | n_1 \alpha' \rangle \langle n_2 \alpha' | S^{-1} | n' \alpha \rangle \times \right. \\ & \left. \times \frac{M_{n_1 n_2} \rho_{n_2}^{(1)} \omega - \omega_{n_1 n_2}}{M_{nn'} \rho_{n'}^{(1)} \omega - \omega_{nn'}} \right)_{st}. \end{aligned} \quad (8)$$

1.2. Аналог адиабатического приближения в бинарной задаче о взаимодействующих молекулах

Далее, для преобразования выражения (8) нужен вид функции $\psi_{n\alpha}$. С помощью приема, являющегося модификацией метода [35], представим ее в виде [2]:

$$\begin{aligned} \psi_{n\alpha}(t) & \equiv S | n\alpha \rangle = \\ & = \sum_{n'\alpha'} \Lambda_{n'\alpha', n\alpha}(t) \chi_{n'\alpha'}(t) \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{n'\alpha'}(t') dt' \right]; \end{aligned} \quad (9)$$

$$(H_1 + H_2 + U) \chi_{n\alpha}(t) = W_{n\alpha}(t) \chi_{n\alpha}(t); \quad (10)$$

$$\Lambda_{n'\alpha', n\alpha} = \delta_{n'n'} \delta_{\alpha'\alpha} - \sum_{n''\alpha''} \int_0^t \omega_{n'\alpha', n''\alpha''}(t') \Lambda_{n''\alpha'', n\alpha}(t') dt'; \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \omega_{n'\alpha', n''\alpha''} & = \frac{\langle \chi_{n'\alpha'} | \dot{U} | \chi_{n''\alpha''} \rangle}{W_{n'\alpha'}(t) - W_{n''\alpha''}(t)} \times \\ & \times \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^t (W_{n'\alpha'} - W_{n''\alpha''}) dt' \right]; \end{aligned} \quad (12)$$

$$W_{n\alpha} = W_n^{(1)} + W_{\alpha}^{(2)} + \frac{\langle n\alpha | U | \chi_{n\alpha} \rangle}{\langle n\alpha | \chi_{n\alpha} \rangle} \equiv W_n^{(1)} + W_n^{(2)} + \tilde{W}_{n\alpha}. \quad (13)$$

В задаче (10) о соответствующих собственных функциях $\chi_{n\alpha}$ и собственных значениях $W_{n\alpha}$ величина t фигурирует как параметр.

Два результата будут сейчас приведены без доказательства (см. математические формальности в [2]).

Для последующих приближений существенна точная лемма: уравнение

$$W_{n'\alpha'}(t) - W_{n'\alpha'}(t) = \text{const} \quad (14)$$

относительно t всегда имеет вещественный корень. Особенно важным является асимптотическое утверждение [2]: пусть \tilde{t} — корень уравнения (14) при $\text{const} = 0$; если t достаточно далеко от \tilde{t} , то следствием (11) будет

$$\Lambda_{n'\alpha', n\alpha} \cong \delta_{n'n'} \delta_{\alpha'\alpha}. \quad (15)$$

Теперь главная предпосылка для упрощения $\kappa(\omega)$ возникает после подстановки (9) в интеграл по времени $\int dt$ из (8), а именно появляется интеграл вида

$$\int_0^{t^*} dt \exp \left[i\omega t + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t (W_{n'\alpha'}(t') - W_{n'\alpha'}(t')) dt' \right] \xi(t), \quad (16)$$

который при больших смещенных частотах оценивается асимптотически. Корень t' соответствующего интегралу (16) уравнения для стационарной точки

$$W_{n'\alpha'}(t) - W_{n'\alpha'}(t) = \hbar\omega \quad (17)$$

не может быть близким к \tilde{t} . Оценка показывает [2], что $|t' - \tilde{t}| = 0(\Delta\omega^{-1-3/a})$, где $a > 3$ — степень мультиполя в U , и можно поэтому воспользоваться приближением (15).

Физические аспекты подобного приближения достаточно прозрачны. В сущности, (17) «возрождает» в нашем варианте решения задачи «золотое» правило Ферми. Далее, (12) имеет смысл амплитуды вероятности перехода во время соударения молекул [36]; отсюда — значимость \tilde{t} , где будет узкий максимум (12), обеспечивающий при достаточно удаленных друг от друга \tilde{t} и t асимптотическую оценку интеграла в (11).

Конечно, (15) — отнюдь не адиабатическое приближение, фигурирующее в квантовой механике [35], а следствие асимптотики «большие смещенные частоты» — ведь именно благодаря этому обстоятельству между \tilde{t} и t появляется достаточная разница. Можно добавить еще одно разъяснение. То, что t не может быть близким к \tilde{t} , означает, что при больших $\Delta\omega$ момент включения эффективного взаимодействия молекул и момент поглощения кванта разделены между собой далеко и вероятность поглощения кванта мала (с величиной (12) при $t = \tilde{t}$ связана полуширина линии — характеристика резонансного поглощения).

Итак, в силу (9) и (15)

$$S | n\alpha \rangle \cong \chi_{n\alpha}(t) \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{n\alpha}(t') dt' \right]. \quad (18)$$

С учетом (18) в выражении (8) появится интеграл

$$\begin{aligned} J_{m'n'} & = \int_0^{t^*} dt \exp \left[i\omega t - it\omega_{m_1 m_2} - \int_0^t dt' \omega_{m_1 m_2 \alpha'}(t') \right] \times \\ & \times \langle n\alpha | \chi_{m_1 \alpha'} \rangle \langle \chi_{m_2 \alpha'} | n'\alpha \rangle; \end{aligned} \quad (19)$$

$\omega_{m_1 m_2 \alpha'} = (1/i\hbar)(\tilde{W}_{m_1 \alpha} - \tilde{W}_{m_2 \alpha})$ с обозначениями из (13). Уравнение (17) обретает вид

$$\omega - \omega_{n_1 n_2} = \omega_{n_1 n_2 \alpha'}(t), \quad (20)$$

и корень его обозначен через $t_{n_1 n_2 \alpha'}$. Вещественность $t_{n_1 n_2 \alpha'}$ следует из цитированной прежде леммы, поэтому для асимптотической оценки (19) применим метод стационарной фазы. Заметим еще, что может быть несколько стационарных точек $t_{n_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)}$.

После всех упрощений

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) = & \sum_{nn'} |M_{nn'}|^2 \rho_n^{(1)} \sum_{\alpha'} \rho_{\alpha'}^{(2)} \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{n_1 n_2 \alpha} \times \\ & \times \left(\frac{2\pi}{\left| \frac{d\omega_{n_1 n_2 \alpha'}}{dt} \right|_{t_{n_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)}}} \left| \langle n\alpha | \chi_{n_1 \alpha'}(t_{n_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)}) \rangle \langle \chi_{n_2 \alpha'}(t_{n_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)}) | n'\alpha \rangle \right|^2 \right)_{st} \times \\ & \times \left| \frac{M_{n_1 n_2} \rho_{n_2}^{(1)}}{M_{nn'} \rho_n^{(1)}} \frac{\omega - \omega_{nn'}}{\omega - \omega_{n_1 n_2}} \right|^2. \quad (21) \end{aligned}$$

Через $(\dots)'_{st}$ обозначена операция $(\dots)_{st}$ без $\int dt_0$.

1.3. Выражение коэффициента поглощения через операторы Мёллера

Введем операторы Мёллера Ω_+ , использующиеся в квантовой теории рассеяния, для представления функций взаимодействующих молекул $\chi_{n\alpha}(t_{n_1 n_2 \alpha'})$. В самом деле, фактически общепринятым (см., например, [37]) является мнение, что событие «поглощения кванта» происходит в окрестности максимального сближения молекул \mathbf{r}_{\min} на классической траектории. Поэтому $\chi_{n\alpha}(t_{\dots})$ соответствует волновой функции $\Psi_{n\alpha\mathbf{k}}$ около центра рассеяния, когда индексы n, α относятся к начальному состоянию (\mathbf{k} – волновой вектор волны де Бройля относительного движения центров масс). Именно с такой величиной и ассоциируется оператор Мёллера Ω_+ (см., например, [36]).

Формальная постановка задачи сводится к соотношениям

$$\Omega_+(z) = 1 + G(z)U\Omega_+(z); \quad (22)$$

$$\Psi_{n\alpha\mathbf{k}} = \Omega_+ \Phi_{n\alpha\mathbf{k}}, \quad z = W_n^{(1)} + W_{\alpha}^{(2)} + \frac{k^2 \hbar^2}{2m} + i\varepsilon, \quad \varepsilon \rightarrow 0; \quad (23)$$

$$G(z) = \frac{1}{z - H^{(0)}}, \quad H^{(0)} = H_1 + H_2 + T. \quad (24)$$

Здесь $\Phi_{n\alpha\mathbf{k}} = |n\alpha\rangle |\mathbf{k}\rangle$, $|\mathbf{k}\rangle$ – плоская волна при квантовом описании центров масс; $T = (-\hbar^2/2m)\Delta_s$ – оператор кинетической энергии центров масс, $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведенная масса (m_1 и m_2 – массы активной и буферной молекул); Δ_s – оператор Лапласа по переменной \mathbf{s} .

Методическая проблема состоит в том, что (22)–(24) – полностью квантовая задача, а уравнение (10) предполагает классическое движение центров масс. Возможность ее разрешения демонстрируют следующие соображения.

Классичность центров масс позволяет считать соответствующую волновую функцию «узким пакетом», и в духе метода вторичного квантования положим

$$\Omega_+ = e^{i\mathbf{k}\mathbf{s}} \tilde{\Omega}_+, \quad \mathbf{s} \rightarrow \mathbf{r}_{\min}$$

с \mathbf{k}' – волновым вектором волны де Бройля в окрестности \mathbf{r}_{\min} и почти не зависящим от \mathbf{s} оператором $\tilde{\Omega}_+$. Далее,

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_s U e^{i\mathbf{k}\mathbf{s}} = \\ = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}'^2 U + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_s U + 2i\mathbf{k}'^2 \text{grad}_s U \frac{\hbar^2}{2m} \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{s}}. \end{aligned}$$

Для кулоновского взаимодействия U второе слагаемое равно нулю, а отношение первого к третьему будет $0(s/\lambda) \gg 1$, ибо для почти классического движения длина волны де Бройля $\lambda \rightarrow 0$. Поэтому, разложив формально резольвенту (24) по степеням T в (22), увидим возможность заменить z из (23) величиной

$$W_n^{(1)} + W_{\alpha}^{(2)} + \frac{m\mathbf{v}_0^2}{2} - \frac{m\mathbf{v}^2}{2}.$$

Через \mathbf{v}_0 и \mathbf{v}' обозначены начальная скорость центра масс и скорость в точке \mathbf{r}_{\min} . Для классического движения закон сохранения энергии гласит, что

$$\frac{m\mathbf{v}_0^2}{2} - \frac{m\mathbf{v}^2}{2} = V(\mathbf{r}_{\min}),$$

где фигурирует классический потенциал $V(\mathbf{r})$. Последний регламентирует динамику центров масс, и задача относительно него представлена в [1, 2, 38]. Заметим, что по своему смыслу он должен зависеть от температуры. Наконец, как хорошо известно в классической механике, $\mathbf{k}'\mathbf{r}_{\min} = 0$. Теперь (23) сводится к задаче

$$\tilde{\Omega}_+ = 1 + \frac{1}{z - H_1 - H_2 + V(\mathbf{r}_{\min})} U(\mathbf{r}_{\min}) \tilde{\Omega}_+; \quad (25)$$

$$\chi_{n\alpha} = \tilde{\Omega}_+ |n\alpha\rangle, \quad z = W_n^{(1)} + W_{\alpha}^{(2)} + i\varepsilon, \quad \varepsilon \rightarrow 0. \quad (26)$$

Разумеется, (25) и (26) не лишены эвристического элемента. Однако процедуру их вывода можно полностью формализовать в рамках метода полуклассического представления [38], и фактически этот расчет есть в [39]. В формальном решении уравнения (25) через ряд Неймана при вычислении матричного элемента $\langle n'\alpha' | \tilde{\Omega}_+ | n\alpha \rangle$ надо подставить z из (26). Далее $n \rightarrow j\nu$, где j нумерует энергетические уровни, и ν – индекс вырождения. Следствием (25) и (26) станет следующая цепочка:

$$\begin{aligned}
\langle n\alpha | \chi_{n_1\alpha'} \rangle \langle \chi_{n_2\alpha'} | n'\alpha \rangle &= \langle j\nu\alpha | \tilde{\Omega}_+ | j_1\nu_1\alpha' \rangle \langle j'\nu'\alpha | \tilde{\Omega}_+ | j_2\nu_2\alpha' \rangle = \left(\delta_{jj_1} \delta_{\nu\nu_1} \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{\langle j\nu\alpha | U\tilde{\Omega}_+ | j_1\nu_1\alpha' \rangle}{W_{j_1}^{(1)} + W_{\alpha'}^{(2)} - W_j^{(1)} - W_{\alpha}^{(2)} + V} \right) \times \\
&\times \left(\delta_{jj_2} \delta_{\nu\nu_2} \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{\langle j'\nu'\alpha | U\tilde{\Omega}_+ | j_2\nu_2\alpha' \rangle}{W_{j_2}^{(1)} + W_{\alpha'}^{(2)} - W_j^{(1)} - W_{\alpha}^{(2)} + V} \right) = \delta_{jj_1} \delta_{\nu\nu_1} \delta_{jj_2} \delta_{\alpha\alpha'} + \delta_{jj_2} \delta_{\nu\nu_2} \delta_{\alpha\alpha'} \frac{\langle j\nu\alpha | U\tilde{\Omega}_+ | j_1\nu_1\alpha' \rangle}{W_{j_1}^{(1)} - W_j^{(1)} + V} + \\
&+ \delta_{jj_1} \delta_{\nu\nu_1} \delta_{\alpha\alpha'} \frac{\langle j'\nu'\alpha | U\tilde{\Omega}_+ | j_2\nu_2\alpha' \rangle}{W_{j_2}^{(1)} - W_j^{(1)} + V} + \frac{\langle j\nu\alpha | U\tilde{\Omega}_+ | j_1\nu_1\alpha' \rangle \langle j'\nu'\alpha | U\tilde{\Omega}_+ | j_2\nu_2\alpha' \rangle}{(W_{j_2}^{(1)} + W_{\alpha'}^{(2)} - W_j^{(1)} - W_{\alpha}^{(2)} + V)(W_{j_1}^{(1)} + W_{\alpha'}^{(2)} - W_j^{(1)} - W_{\alpha}^{(2)} + V)}.
\end{aligned}$$

Так как $W_{j_k} - W_j \gg V$, это позволяет ориентироваться на «диагональную сингулярность» $j_1 = j$ и $j_2 = j'$ во втором и третьем слагаемых. Аналогичная акция разумна и для четвертого члена; тем более что в теории возмущений для (25) ему соответствует более высокий порядок малости. Здесь же стоит положить $\alpha' = \alpha$ — ведь при $\alpha' \neq \alpha$ усреднение матричных элементов по состояниям буферной молекулы должно значительно уменьшить их величину. Эти приближения формируют общий множитель $\delta_{jj_1} \delta_{jj_2} \delta_{\alpha\alpha'}$ для всей суммы, из-за него в (21) исчезнут зависящий только от «энергетических» индексов множитель

$$\frac{\omega - \omega_{m_1 n_2} \rho_{n_2}^{(1)}}{\omega - \omega_{m_1 n'} \rho_{n'}^{(1)}}$$

и суммирование по α . Итак,

$$\begin{aligned}
\kappa(\omega) &= \sum_{j\nu j'\nu'} |M_{j\nu j'\nu'}|^2 \rho_j^{(1)} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{(2)} \frac{1}{2} \sum_{\sigma} 2\pi \left(\frac{1}{\left| \frac{d\omega_{j\nu j'\nu'\alpha}}{dt} \right|_{t_{j\nu j'\nu'\alpha}^{(\sigma)}}} + \right. \\
&+ \sum_{\nu_1} \frac{1}{\left| \frac{d\omega_{j\nu_2 j'\nu'\alpha}}{dt} \right|_{t_{j\nu_1 j'\nu'\alpha}^{(\sigma)}}} \frac{|M_{j\nu_1 j'\nu'}|^2 \langle j\nu\alpha | U(\mathbf{r}_{\min}) \tilde{\Omega}_+ | j_1\nu_1\alpha \rangle}{|M_{j\nu j'\nu'}| V(\mathbf{r}_{\min})} + \\
&+ \sum_{\nu_2} \frac{1}{\left| \frac{d\omega_{j\nu j'\nu_2\alpha}}{dt} \right|_{t_{j\nu j'\nu_2\alpha}^{(\sigma)}}} \frac{|M_{j\nu j'\nu_2}|^2 \langle j'\nu_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U(\mathbf{r}_{\min}) | j'\nu'\alpha \rangle}{|M_{j\nu j'\nu'}| V(\mathbf{r}_{\min})} + \\
&+ \sum_{\nu_1\nu_2} \frac{1}{\left| \frac{d\omega_{j\nu_1 j'\nu_2\alpha}}{dt} \right|_{t_{j\nu_1 j'\nu_2\alpha}^{(\sigma)}}} \frac{|M_{j\nu_1 j'\nu_2}|^2}{|M_{j\nu j'\nu'}|} \times \\
&\times \left. \frac{\langle j\nu\alpha | U(\mathbf{r}_{\min}) \tilde{\Omega}_+ | j_1\nu_1\alpha \rangle \langle j'\nu_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U(\mathbf{r}_{\min}) | j'\nu'\alpha \rangle}{V^2(\mathbf{r}_{\min})} \right)_{st}. \quad (27)
\end{aligned}$$

Здесь * — знак эрмитового сопряжения.

1.4. Локализация классической траектории центров масс

Следующим шагом является вычисление $d\omega_{j\nu j'\nu'\alpha}/dt$ в стационарной точке. Как правило, рассматривается центральный потенциал $V(\mathbf{r}) = V(r) \equiv V(|\mathbf{r}|)$; вектор $\mathbf{r}(t)$ остается в одной плоскости

и $r = |\mathbf{r}|$, ϕ — его полярные координаты. В U входит разность ϕ и ϕ' — полярного угла частицы молекулы, по которому при любом вычислении $\omega_{m_1\alpha}$ из (20) происходит интегрирование. Поэтому можно игнорировать зависимость $\omega_{n_1 n_2\alpha}$ от ϕ и $\frac{d\omega_{j\nu j'\nu'\alpha}}{dt} =$

$$= \frac{d\omega_{j\nu j'\nu'\alpha}}{dr} \frac{dr}{dt} + \frac{d\omega_{j\nu j'\nu'\alpha}}{d\phi} \frac{d\phi}{dt} \cong \frac{d\omega_{j\nu j'\nu'\alpha}}{dr} \frac{dr}{dt}.$$

Констатированная прежде локализация классической задачи в окрестности \mathbf{r}_{\min} позволяет аппроксимировать действительную траекторию прямой линейным участком, и $\mathbf{r}(t)$ может быть записан как

$$\mathbf{r}(t) = \sqrt{r^2 + v^2} |t - t_0|^2. \quad (28)$$

Здесь t_0 — уже упоминавшаяся временная метка; r и v — параметры с совершенно ясным смыслом: $r = r(t_0)$ и v — перпендикулярная \mathbf{r}_{\min} скорость относительного движения. Варианту (28) соответствуют две стационарные точки $t_0 \pm (1/v) \sqrt{r_{j\nu j'\nu'\alpha}^2 - r^2}$, для которых

$$\frac{dr}{dt} = \pm \frac{v \sqrt{r_{j\nu j'\nu'\alpha}^2 - r^2}}{r_{j\nu j'\nu'\alpha}}$$

с одинаковым вкладом в (27), поэтому в данном выражении $(1/2) \sum_{\sigma} \rightarrow 1$. Из выписанных формул следует, что

$$\frac{1}{\left| \frac{d\omega_{j\nu j'\nu'\alpha}}{dt} \right|_{t_{j\nu j'\nu'\alpha}^{(\sigma)}}} = \frac{1}{\left| \frac{d\omega_{j\nu j'\nu'\alpha}}{dr} \right|_{r_{j\nu j'\nu'\alpha}}} \frac{r_{j\nu j'\nu'\alpha}}{v \sqrt{r_{j\nu j'\nu'\alpha}^2 - r^2}}. \quad (29)$$

Осталось обсудить операцию статистического усреднения. Ее переменными, по определению, являются прицельное расстояние r_{∞} и v_{∞} — относительная скорость перед столкновением. Однако теорема Лиувилля предоставляет возможность перенести начальные условия в любую точку траектории, и это позволяет объявить r и v из (28) аргументами $(\dots)'_{st}$. Для обсуждаемой классической задачи [2, 37]:

$$(\dots)'_{st} = 2\pi N_2 \tilde{v} \int dr r e^{-\frac{V(r)}{k\theta}} \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v})(\dots).$$

Здесь N_2 – число буферных молекул в единице объема; $f(\mathbf{v})$ – максвелловское распределение относительной скорости (для частицы с приведенной массой m); $\bar{v} = ((2k\Theta/\pi(m_1 + m_2)))^{1/2}$ – среднее абсолютного значения проекции скорости центра масс на перпендикулярное к $\mathbf{r}(t)$ направление. Величина r_{\min} зависит от r_∞ и v_∞ (формально r_{\min} – корень уравнения $V(r_{\min}) = (mv_\infty^2/2)(1 - r_\infty^2/r_{\min}^2)$, но в рамках аппроксимации (28) можно положить $r_{\min} = r$. Необходимость ограничить интегрирование по r очевидна, ведь при $r > r'$ корни уравнения (17) перестанут быть вещественными и формальная оценка (16), исполняемая теперь методом перевала, даст экспоненциально малый множитель. Величина v входит только в (29), и

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{v} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \left(\frac{2}{\pi} \frac{m}{k\Theta} \right)^{1/2}.$$

Восстановим еще в коэффициенте поглощения (1) множитель

$$N_1 \frac{4\pi\omega}{ch} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k\Theta}\right) \right],$$

где N_1 – число активных молекул в единице объема; c – скорость света. Обычным образом введем интенсивность линии

$$Z_{jj'} = \left(\sum_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} |M_{jv'j'\mathbf{v}}|^2 \right) \rho_j^{(1)} \frac{N_1}{\hbar c} \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega_{jj'}}{k\Theta}\right] \right)$$

и функцию

$$q_{jj'} = (\omega/\omega_{jj'}) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k\Theta}\right) \right] / \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{jj'}}{k\Theta}\right) \right].$$

Выражение (27) после предыдущих упрощений и преобразований примет вид

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) = & 32\pi^2 N_2 \frac{\sqrt{m_1 m_2}}{m_1 + m_2} \sum_{jv'j'\mathbf{v}} Z_{jj'} q_{jj'} \frac{|M_{jv'j'\mathbf{v}}|^2}{\sum_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} |M_{jv'j'\mathbf{v}}|^2} \times \\ & \times \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{(2)} \left[\frac{r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}}{\left| \frac{\partial \omega_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}}{\partial r} \right|_{r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}}} \int_0^{r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}} \frac{\exp\left[-\frac{V(r)}{k\Theta}\right]}{\sqrt{r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}^2 - r^2}} r dr + \right. \\ & + \sum_{v_1} \frac{r_{jv_1 j'\mathbf{v}\alpha}}{\left| \frac{\partial \omega_{jv_1 j'\mathbf{v}\alpha}}{\partial r} \right|_{r_{jv_1 j'\mathbf{v}\alpha}}} \frac{|M_{jv_1 j'\mathbf{v}}|^2}{|M_{jv'j'\mathbf{v}}|^2} \times \\ & \left. \times \int_0^{r_{jv_1 j'\mathbf{v}\alpha}} r \frac{\exp\left[-\frac{V(r)}{k\Theta}\right]}{\sqrt{r_{jv_1 j'\mathbf{v}\alpha}^2 - r^2}} \frac{\langle jv\alpha | U(r) \tilde{\Omega}_+ | jv_1\alpha \rangle}{V(r)} dr + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \sum_{v_2} \frac{r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}}{\left| \frac{\partial \omega_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}}{\partial r} \right|_{r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}}} \frac{|M_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}|^2}{|M_{jv'j'\mathbf{v}}|^2} \times \\ & \times \int_0^{r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}} r \frac{\exp\left[-\frac{V(r)}{k\Theta}\right]}{\sqrt{r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}^2 - r^2}} \frac{\langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U(r) | j'v'\alpha \rangle}{V(r)} dr + \\ & + \sum_{v_1 v_2} \frac{r_{jv_1 j'\mathbf{v}\alpha}}{\left| \frac{\partial \omega_{jv_1 j'\mathbf{v}\alpha}}{\partial r} \right|_{r_{jv_1 j'\mathbf{v}\alpha}}} \frac{|M_{jv_1 j'\mathbf{v}\alpha}|^2}{|M_{jv'j'\mathbf{v}}|^2} \times \\ & \times \int_0^{r_{jv_1 j'\mathbf{v}\alpha}} r \frac{\exp\left[-\frac{V(r)}{k\Theta}\right]}{\sqrt{r_{jv_1 j'\mathbf{v}\alpha}^2 - r^2}} \times \\ & \times \frac{\langle jv\alpha | U(r) \tilde{\Omega}_+ | jv_1\alpha \rangle \langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U(r) | j'v'\alpha \rangle}{V^2(r)} dr \Big]. \quad (30) \end{aligned}$$

Формулу (30) можно объявить финальной, добавив к ней опирающуюся на (13) и (25), (26) процедуру построения $\omega_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}$. Заметим, что достаточно общее выражение (30) может, в принципе, служить хорошей основой для расчетов *ab initio*. Возможны, однако, радикальнейшие «эмпирические» (апеллирующие к соответствующим вычислениям) упрощения, имеющие, впрочем, апостериорное физическое толкование.

Во-первых, в (20) используем аппроксимацию $\omega_{jv'j'\mathbf{v}\alpha} = C_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}/r^a$ с постоянными $C_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}$ и a . Теперь

$$r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha} = \left(\frac{C_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}}{\omega - \omega_{jj'}} \right)^{1/a} \quad (31)$$

и

$$\frac{\partial \omega_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}}{\partial r} \Big|_{r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}} = -a(\omega - \omega_{jj'}) \frac{1}{r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}}. \quad (32)$$

Во-вторых, в интегралах по r из (30) выносим (например, со ссылкой на теорему о среднем) за знак $\int dr$ деленные на V матричные элементы; появится функция

$$F(r') = \frac{1}{r'} \int_0^{r'} \frac{\exp\left[-\frac{V(r)}{k\Theta}\right]}{\sqrt{r'^2 - r^2}} r dr. \quad (33)$$

В-третьих (опять-таки с упоминанием теоремы о среднем для суммы), во всех функциях (33) заменим (31) на

$$r_{jj'} = \frac{C^{1/a}}{|\omega - \omega_{jj'}|^{1/a}} \quad (34)$$

с единственной [ср. (34) и (31)] постоянной $C > 0$ (вещественность $r_{jv'j'\mathbf{v}\alpha}$ предполагает одинаковый

знак у $C_{jv_1j'v'\alpha}$ и $(\omega - \omega_{jj'})$. Еще одним следствием (31)–(33) станет общий множитель $1/|\omega - \omega_{jj'}|^{1+3/a}$.

В четвертых, оставшуюся сумму (с неким средним аргументом r)

$$32 \frac{\pi^2 \sqrt{m_1 m_2}}{a m_1 + m_2} \sum_{vv'} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{(2)} \frac{|M_{jv_1j'v'\alpha}|^2}{\sum_{vv'} |M_{jv_1j'v'\alpha}|^2} (|C_{jv_1j'v'\alpha}|^{3/a} + \sum_{v_1} |C_{jv_1j'v'\alpha}|^{3/a} \left| \frac{M_{jv_1j'v'\alpha}}{M_{jv_1j'v'\alpha}} \right|^2 \frac{\langle jv\alpha | U \tilde{\Omega}_+ | jv_1\alpha \rangle}{V} + \sum_{v_2} |C_{jv_1j'v_2\alpha}|^{3/a} \times \left| \frac{M_{jv_1j'v_2\alpha}}{M_{jv_1j'v'\alpha}} \right|^2 \frac{\langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U | j'v'\alpha \rangle}{V} + \sum_{v_1v_2} |C_{jv_1j'v_2\alpha}|^{3/a} \times \left| \frac{M_{jv_1j'v_2\alpha}}{M_{jv_1j'v'\alpha}} \right|^2 \frac{\langle jv\alpha | U \tilde{\Omega}_+ | jv_1\alpha \rangle \langle j'v_2\alpha | \tilde{\Omega}_+^* U | j'v'\alpha \rangle}{V^2}) \quad (35)$$

заменим постоянной D .

После этих акций коэффициент поглощения принимает вид

$$\kappa(\omega) = N_2 D \sum_{jj'} Z_{jj'} q_{jj'} \frac{F(r_{jj'})}{|\omega - \omega_{jj'}|^{1+3/a}} \quad (36)$$

с дополнениями (34) и (33). Добавим еще, что величины $\omega_{jj'} > 0$ играют роль центров линий. Как показано в [2, 4], слагаемое с суммой частот вводится заменой

$$\frac{1}{|\omega - \omega_{jj'}|^{1+3/a}} \rightarrow \frac{1}{|\omega - \omega_{jj'}|^{1+3/a}} + \exp\left[\frac{\omega_{jj'} \hbar}{k\Theta}\right] \frac{1}{|\omega + \omega_{jj'}|^{1+3/a}}.$$

Отметим еще раз, что в асимптотическом выражении для контура линии (36) функция F является следствием динамической задачи о движении центров масс с не зависящим от квантовых индексов классическим потенциалом V . Далее, из левой части (17) исчезают все не зависящие от квантовых индексов слагаемые, и поэтому их можно сразу же устранить из U в (10). Именно так появляется квантовый потенциал. Последний в (36) представлен константами C и a .

Результаты многочисленных расчетов [2–14] (некоторые из них представлены в п. 2) свидетельствуют, что выражение (36) отражает самые существенные черты поведения контура в крыле линии.

2. Сравнение асимптотической и квазистатической теорий контура

2.1. Приближения квазистатических теорий

В современных расчетах периферии контура линии одной из наиболее разработанных является «квазистатическая» версия [22–33], и мы, кратко напомнив ее основные моменты, сопоставим ее с изложенным в разд. 1 асимптотическим вариантом. Исходным является выражение

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr } M \frac{1}{\omega + i\varepsilon - \frac{1}{\hbar} L} \rho M, \quad \varepsilon \rightarrow 0 \quad (37)$$

с точной гиббсовской матрицей плотности ρ системы из двух взаимодействующих молекул и супероператором $Lu = [H, u]$, где u – произвольный оператор и $H = H_1(x) + H_2(y) + T(\mathbf{s}) + u(x, y | \mathbf{s})$ – полностью квантовый гамильтониан, $\text{Tr} = \text{Tr}_x \text{Tr}_y \text{Tr}_s$. Полагаем, что после строгого привлечения резольвенты [40] уже исполнены упрощения, сводящие проблему к бинарной.

Речь идет о колебательно-вращательном спектре. Первая акция квазистатического описания состоит в том, что вектор \mathbf{s} объявляется параметром (далее, как в разд. 1, он обозначен через \mathbf{r}). Иными словами, \mathbf{s} перестает быть динамической переменной, из L в (37) вычеркиваются кинетическая энергия центров масс T и изотропное слагаемое в операторе взаимодействия u (если бы изотропное слагаемое и не было вычеркнуто до введения квазистатического приближения, это произошло бы после его учета). Происходит и факторизация матрицы плотности

$$\rho \approx \rho^{(1)} \rho^{(2)} \exp\left[-\frac{V(\mathbf{r})}{k\Theta}\right], \quad (38)$$

в качестве V обычно рассматриваются изотропная часть u , либо квантовое среднее u (такой способ обсуждался еще в [3]), либо квантовое среднее от $\exp(-u/k\Theta)$ (что, по существу, совпадает с рецептом метода полуклассического представления [38]). Наконец, место Tr_s занимает операция, эквивалентная по своему смыслу прежнему статистическому усреднению

$$N_2 \int d\mathbf{r} \exp\left[-\frac{V(\mathbf{r})}{k\Theta}\right] (\dots). \quad (39)$$

Обсуждаемое приближение ассоциируется со «старой» статистической теорией контура линии (см., например, [37, 41, 42]), где по разным соображениям, но совершенно естественно появлялся тезис о столкновениях с почти нулевой относительной скоростью, формирующих крыло линии. Но теперешний вариант имеет несомненное преимущество. Дело в том, что прежде многочастичный аспект задачи снимался трактовкой столкновений молекул как пуассоновского процесса и не находилось места множителю $\exp(-V/k\Theta)$; однако последний, как выяснилось, играет важную роль при описании достаточно далекой периферии контура. Формальный итог «старых» теорий – множитель $|\omega - \omega_{jj'}|^{-1-3/a}$ из (36) (при $V \rightarrow 0$ в (33) и $F \rightarrow 1$) – можно поэтому истолковать как пролонгирование на периферию контура идей, зарекомендовавших себя для ее центральной части («близкие крылья»).

Перед обсуждением другой акции, предпринятой ради упрощения (37), напомним, что теперь

$$L = L^{(0)} + L',$$

где $L^{(0)}u = [H_1 + H_2, u]$, $L'u = [U', u]$ с U' — анизотропной частью U . Далее собственные значения L/\hbar , $L^{(0)}/\hbar$ и L'/\hbar обозначены через $E_{nab, n'a'b'}$, $O_{nab, n'a'b'}$ и $R_{bb'}$; индекс b нумерует собственные функции U' , и понятно, что $R_{bb'}$ параметрически зависит от \mathbf{r} . Фактически полагаем, и в этом суть приближения, что

$$E_{nab, n'a'b'} \rightarrow O_{nab, n'a'b'} + R_{bb'} \quad (40)$$

[одинаковое α — следствие (38)]. Математически наиболее рафинированный путь к (40) апеллирует к представлению резольвенты $(\omega + i\epsilon - L/\hbar)^{-1}$ через интеграл [40], в подынтегральной функции которого фигурирует оператор эволюции B — решение уравнения Шредингера с гамильтонианом $H_1 + H_2 + U' \equiv H^{(0)} + U'$. Далее полагаем

$$B = \exp\left(\frac{t}{i\hbar}H^{(0)}\right)\exp\left(\frac{t}{i\hbar}U'\right)g(t) \quad (41)$$

и стандартным образом для g выписываем ряд Неймана

$$g = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{U}(t_1) dt_1 + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \tilde{U}(t_1) \tilde{U}(t_2) + \dots, \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \tilde{U} &= \exp\left(-\frac{t}{i\hbar}U'\right)\exp\left(-\frac{t}{i\hbar}H^{(0)}\right)U' \times \\ &\times \exp\left(\frac{t}{i\hbar}H^{(0)}\right)\exp\left(\frac{t}{i\hbar}U'\right) - U'. \end{aligned} \quad (43)$$

Приближением будет

$$g \cong 1. \quad (44)$$

В итоге появится сумма величин вида (40) и возникнет снимающая интегрирование (39) δ -функция

$$\delta(\omega - \omega_{nn'} - R_{bb'}(\mathbf{r})). \quad (45)$$

Структуру решения демонстрирует формула

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) &= 4\pi N_2 \sum_{nn'n_2\alpha\alpha'bb'} M_{nn'} \langle n\alpha n'\alpha' | bb' \rangle \langle bb' | n_1\alpha' n_2\alpha' \rangle \rho_{n_1}^{(1)} \rho_{\alpha'}^{(2)} M_{n_1 n_2} \times \\ &\times \exp\left[-\frac{V(r_{nn'bb'})}{k\Theta}\right] \left[1 - \left|\frac{dR_{bb'}(\mathbf{r})}{dr}\right|_{r_{nn'bb'}}\right], \end{aligned} \quad (46)$$

где $r_{nn'bb'}$ — корень уравнения

$$R_{bb'}(\mathbf{r}) = \omega - \omega_{nn'}. \quad (47)$$

Первоначально физически ясная форма (46) предполагала мультипольный вариант

$$U' = \tilde{C}(x, y)/r^a. \quad (48)$$

Тогда $|b\rangle$ становятся не зависящими от \mathbf{r} собственными функциями оператора \tilde{C} . В этом случае задача обретает вид

$$(L'/\hbar)|bb'; \mathbf{r}\rangle = R_{bb'}(\mathbf{r})|bb'; \mathbf{r}\rangle$$

с зависимостью собственных функций от \mathbf{r} как параметра.

Упомянутые приближения сохраняются в версии, учитывающей принцип детального равновесия [27, 28], и при использовании координатного представления [30, 33].

В упомянутых статьях есть оценки вводимых приближений, что делается по схеме теории возмущений. Приближение с введением параметра \mathbf{r} ориентируется (как и в «старых» статистических теориях) на то, что время взаимодействия молекулы с полем $\Delta t \approx 1/\Delta\omega_{nn'}$, и при достаточно большой смещенной частоте можно пренебречь смещением $\mathbf{r}(t)$ относительно $\mathbf{r}(t')$, где и происходит поглощение кванта. Остальное ясно: $\mathbf{r}(t)$ полагается классической, $U(\mathbf{r}(t))$ разлагается в ряд Тейлора около t' и первый член такого разложения фигурирует в первом порядке теории возмущений для соответствующего уравнения Шредингера. Понятна и процедура получения оценки (44) — здесь просто надо учесть (в первом порядке теории возмущений) следующий после (44) член ряда (42). Итоги выглядят как условие

$$\beta = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \ll 1, \quad (49)$$

где ω_0 исполняет роль центра линии и $\Delta\omega$ — смещенной частоты.

Теперь можно сравнить оба варианта, сопоставляя определяющие их элементы.

2.2. Сходства и различия асимптотической и квазистатической теорий периферии контура

Напомним, что контур линии есть статистическое среднее от δ -функции, аргумент которой — закон сохранения энергии при поглощении кванта (см., например, [43]). Однако конкретная теория контура часто начинается с выражений, где такая δ -функция не присутствует явно, но она обязательно в той или иной форме должна проявить себя на определенном этапе решения. Эту роль в асимптотическом подходе исполняют уравнение (17) в сочетании с методом стационарной фазы и уравнение (45) — в квазистатическом; причем и то и другое — следствия условия «большие смещенные частоты». По существу, одинаковый смысл имеют (20) и (47), а некоторое различие их правых частей связано с деталями вычислений. Величина U' эквивалентна тому, что в асимптотическом подходе было названо «квантовым потенциалом».

Еще один совпадающий пункт — принципиальное разделение переменных в матрице плотности с появлением множителя $\exp(-V(r')/k\Theta)$. Это в обоих случаях сопровождается уже обсуждавшимся разделением U на «классическое» и «квантовое» слагаемые. Далее, аргументы r' и V соответствуют

тому участку траектории, где выполняется закон сохранения энергии. При этом (явно в асимптотической и фактически в квазистатической версиях) динамика центров масс полагается классической.

В обоих случаях очень сходно описание интерференции квантовых состояний. Математическое воплощение ее известно — система уравнений (2) или необходимость обращаться резольвенту в (37); и именно условия (3) или (49) предоставляют возможность избежать столь громоздкой процедуры. Однако формальный признак интерференции — матричные элементы M с индексами, отличными от индексов центра линии, присутствует в выражениях (35) и (46).

Далее, следствием мультипольного приближения (48) станет появление в (46), как и в (36), множителя $|\omega - \omega_{jj'}|^{-1-3/a}$.

Конечно, отмеченные совпадения не случайны — ведь хорошо известна эквивалентность спектра корреляционной функции [стартового выражения для (1)] и резольвенты (37). Далее нужны упрощения, и они вполне «параллельны» в обсуждаемых вариантах. Вопрос поэтому сводится к сравнению деталей прагматического характера и оценке надежности приближений.

Теперь обратим внимание на различие (36) и (46): функцию F (33) вместо «просто» $\exp(-V(r_{mm'bb'})/k\Theta)$, причем смысл $r_{mm'bb'}$ и величины (31) (аргумента F) один и тот же. Функция (33) в асимптотическом варианте по своему происхождению является следствием того, что динамическое описание центров масс изначально входит в постановку задачи. В квазистатическом же варианте ситуация сразу же полагается динамически «замороженной» (с несущественными уточнениями по теории возмущений). Вариант «просто» $\exp(-V(r_{mm'bb'})/k\Theta)$ может быть получен из (33) как приближение. Асимптотическая оценка (33) по верхнему пределу приведет к экспоненциальному множителю, аналогичному фигурирующему в (46), и она, в терминах (28), эквивалентна тому, что $v = 0$ (квазистатичность (!)).

Центральный вопрос связан с приближением (44) и оценкой (49). Рассмотрим его более подробно, вернувшись к формулам (42), (43).

В (43) используем известное соотношение

$$\exp\left[-\frac{t}{i\hbar}H^{(0)}\right]U'\exp\left[\frac{t}{i\hbar}H^{(0)}\right] = U' + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \exp\left[-\frac{t'}{i\hbar}H^{(0)}\right][U', H^{(0)}] \exp\left[\frac{t'}{i\hbar}H^{(0)}\right] dt' \equiv U' + \Gamma,$$

первое слагаемое которого, будучи подставленным в (43), взаимно уничтожается с $(-U')$. В этом фрагменте собственные функции и собственные значения $H^{(0)}$ обозначим через $|\mu\rangle$ и W_μ . Далее,

$$\langle \mu | \Gamma | \mu' \rangle = \langle \mu | U | \mu' \rangle (e^{i\omega_{\mu\mu'} t} - 1)$$

с обычным $\omega_{\mu\mu'} = (1/\hbar)(W_\mu - W_{\mu'})$. Сам оператор

$$\tilde{U} = \exp\left[-\frac{t}{i\hbar}U'\right]\Gamma\exp\left[\frac{t}{i\hbar}U'\right],$$

и для выяснения применимости (44) надо, используя уже выписанные $\langle \mu | \Gamma | \mu' \rangle$, вычислить второе слагаемое (42). Для его матричных элементов $\langle \mu | \dots | \mu' \rangle$, привлекая снова $|b\rangle$, собственные функции U' , получим

$$\frac{1}{\hbar} \sum_{\mu_1 \mu_2 b b'} \langle \mu | b \rangle \langle b | \mu_1 \rangle \langle \mu_2 | b' \rangle \langle b' | \mu' \rangle U'_{\mu_1 \mu_2} \times \left\{ \frac{1 - \exp i(R_{bb'} + \omega_{\mu_1 \mu_2})t}{R_{bb'} + \omega_{\mu_1 \mu_2}} - \frac{1 - \exp iR_{bb'}t}{R_{bb'}} \right\}.$$

Во время последующей оценки, ориентируясь на золотое правило Ферми и теорию возмущений для задачи (10), комбинацию $U'_{\mu_1 \mu_2} \{ \dots \}$ из последнего выражения заменим на

$$\tau = (1 - e^{i\omega t}) \frac{\Delta\omega}{\omega} - (1 - e^{it\Delta\omega})$$

и

$$|\tau|^2 = 4 \left(\frac{\Delta\omega}{\omega} \right)^2 \sin^2 \frac{\omega t}{2} + 4 \sin^2 \frac{t\Delta\omega}{2} - 8 \frac{\Delta\omega}{\omega} \cos \frac{\omega - \Delta\omega}{2} t \sin \omega t \sin t\Delta\omega.$$

Ясно, что $|\tau|^2$ отнюдь не «много меньше единицы» при любых взаимоотношениях между ω и $\Delta\omega$ и, стало быть, при любом значении параметра β из (49). Поэтому приближение (44) и его следствие (40) в такой редакции не выглядят убедительными.

Фигурирующий в (41) оператор B точно равен $\exp\left[\frac{t}{i\hbar}(H^{(0)} + U')\right]$, и в приближении (44) формула (41) означает, что игнорируются коммутационные соотношения — один из определяющих элементов квантовой механики.

Возможен еще один вариант обоснования ведущего в конечном счете к (46) рассуждения. Положим, что при преобразовании выражения (37) используются собственные функции оператора $H_1 + H_2 + U' \equiv H^{(0)} + U'$, и тогда выражение со структурой (46) появится при исполнении (40). Это сразу же порождает вопрос, который сформулируем в обозначениях, используемых только в этом месте.

Пусть имеется оператор $H = A + B$ с некоммутирующими A, B ; E_α — собственные значения H для индекса α ; далее $A|a\rangle = A_a|a\rangle$, $B|b\rangle = B_b|b\rangle$ с соответствующими собственными функциями и собственными значениями. Выражению (40) сопоставляется приближение $E_\alpha \cong A_a + B_b$, которое и надо обсуждать.

Последняя формула, строго говоря, невозможна, что следует из математически точной формулировки теории возмущений (полагается, что она строится по $B - U'$ или L' в нашей задаче). Действительно, в самом общем случае [44]:

$$E_\alpha = A_\alpha + \langle a|B\Xi|a\rangle$$

с ясной генеалогией индексов и оператором Ξ , выбор которого регламентирует форму теории возмущений. После записи $B = \sum_b B_b |b\rangle\langle b|$ второе слагаемое в E_α обретает форму

$$\langle a|B\Xi|a\rangle = \sum_b B_b \langle a|b\rangle\langle b|\Xi|a\rangle,$$

и никак нельзя выбрать Ξ так, чтобы выражение это не зависело от a и превращалось бы при этом в некое B_b . Вынужденным оказывается приближение: положим, что при данном a существует такое b , что $\langle a|b\rangle \cong \delta_{ab}$, тогда из-за общего $\langle a|\Xi|a\rangle = 1$ придем к искомой форме для E_α .

В рассматриваемом случае реализация подобного приближения выглядит довольно просто. Для оператора умножения U' собственными функциями будут $\delta(\xi - \xi_b)$, где ξ — переменная задачи и ξ_b определяет B_b . Условие $\langle a|b\rangle = \delta_{ab}$ формально означает, что $|a\rangle$ отлично от нуля только при $\xi = \xi_b$. Подобным образом ведут себя волновые функции в классическом пределе, и если полагать, что квантовые состояния вращательные, условием (40) станет «почти классическое вращение молекул». Это, кстати, вполне гармонирует с уже прокомментированным смыслом приближения (44) — игнорированием квантовых коммутационных соотношений.

Итак, квазистатистическая версия не свободна от серьезных допущений. В то же время вариант с (40)–(44) создает впечатление решения *ab initio* [см. также (46)]. Это выглядит несомненно привлекательно, особенно на фоне легко критикуемой акции с введением эмпирических констант в сценарии упрощений из разд. 1.

Здесь необходимо сделать несколько примечаний.

Во-первых, анализ соотношения (40) показывает, что ценой за возможность исполнить квантовую программу *ab initio* оказывается, в сущности, игнорирование квантовых правил.

Во-вторых, в квазистатистическом варианте квантовая расчетная программа составляет большую часть вычислений. Между тем асимптотическое выражение коэффициента поглощения (36) явно описывает главные качественные особенности проблемы и столь же явно соответствует ее физической картине — преимущество (3) перед (49) бесспорно с позиции общих идей теории контура. Между тем сопоставление экспериментальных и расчетных цифр вынуждает усложнять выражение для потенциала (48). Отсюда появляется «*в-третьих*»: существует множество вариантов аппроксимации потенциала при малых r (вариантов, апеллирующих к общим соображениям, но отнюдь не точному расчету) и выбор одного из них регламентируется возможностью воспроизвести экспериментальные цифры. С принципиальной стороны подобная акция ничуть не лучше введения эмпирических констант в (36). Таким

образом, квантовые расчеты, отягощенные своими специфическими трудностями и приближениями, также невозможны без введения эмпирических элементов. Последние все равно появятся в любой задаче, где рассматриваются колебательно-вращательные состояния молекул.

Заметим еще, что, несмотря на более ограничивающие теоретические допущения, квазистатистическая теория приводит почти к такому же хорошему описанию экспериментальных данных по поглощению CO_2 , как и теория крыльев линий (ср., например, данные по поглощению CO_2 при различных температурах при самоуширении в работах [29] и [11, 16]). Как нам кажется, это оказалось возможным потому, что детали квантовой задачи здесь не столь существенны, а определяющим является классическое статистическое усреднение, возникающее в обоих вариантах. Добавим еще, что асимптотическое выражение (36) для случая далекого крыла линии (большие $\Delta\omega$) лишь немногим более сложное, чем лорентцевский контур для противоположного асимптотического случая — центра линии (малые $\Delta\omega$), и потому предпочтительнее для расчетов. Далее мы приведем некоторые примеры, иллюстрирующие применение нашего подхода к конкретным системам.

2.3. Введение постоянных C , a , D

Доказательство самой возможности объявить C и D в (33)–(36) постоянными — существенное свидетельство в пользу уже обозначенной картины периферии контура. Главные физические особенности задачи оказываются вне введенных констант — последние влияют лишь на количественную сторону.

Как выясняется, именно функция F (33) определяет характерные черты спектральной зависимости коэффициента поглощения при различных уширяющих газах и то, что различные спектральные участки в коэффициенте поглощения отвечают различным мультиполям в аппроксимации квантового потенциала взаимодействия. Температурная зависимость коэффициента поглощения в большой степени определяется температурной зависимостью классического потенциала взаимодействия, входящего в функцию F . Кроме того, будет отмечена связь асимметрии контура со сдвигами спектральных линий, вытекающая из рассматриваемой асимптотической теории.

Описываемый подход был успешно применен к интерпретации экспериментальных данных, относящихся к различным полосам CO_2 с различными уширяющими газами, а также к другим газам и спектральным интервалам. Упомянем здесь коэффициент поглощения CO_2 в крыле полосы 4,3 мкм при уширении Xe , Ar , H_2 , D_2 , Ne , He [9], коэффициент поглощения CO_2 в крыле полосы 15 мкм при самоуширении и уширении азотом [45], коэффициент поглощения CO_2 в микроокнах полосы 4,3 мкм при самоуширении и уширении азотом [9, 16, 46], коэффициент поглощения CO в микроокнах и крыле фундаментальной полосы при уширении CO , N_2 , H_2 , Ne , He при различных температурах [8], ко-

эффицент поглощения H_2O в окне прозрачности 8–12 мкм и 3–5 мкм [4, 47–49], коэффициент поглощения HCl в смеси с CO_2 в области 2910–2990 см^{-1} [3]. Расхождение между вычисленными и экспериментальными данными не превышает 15%. Функция F (33) настолько хорошо отражает физическую суть поглощения в крыльях линий, что при качественном описании далекой периферии полосы достаточно аппроксимации полосы эффективной линией. В этом приближении коэффициент поглощения в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 при уширении азотом был рассмотрен еще в [3].

Для иллюстрации значимости фактора F (33) показателен рис. 1 – именно функция (33), вычисленная с привлечением (34), воспроизводит качественные черты в поведении экспериментальных коэффициентов поглощения, хотя отношение величин D тоже имеет определенное значение.

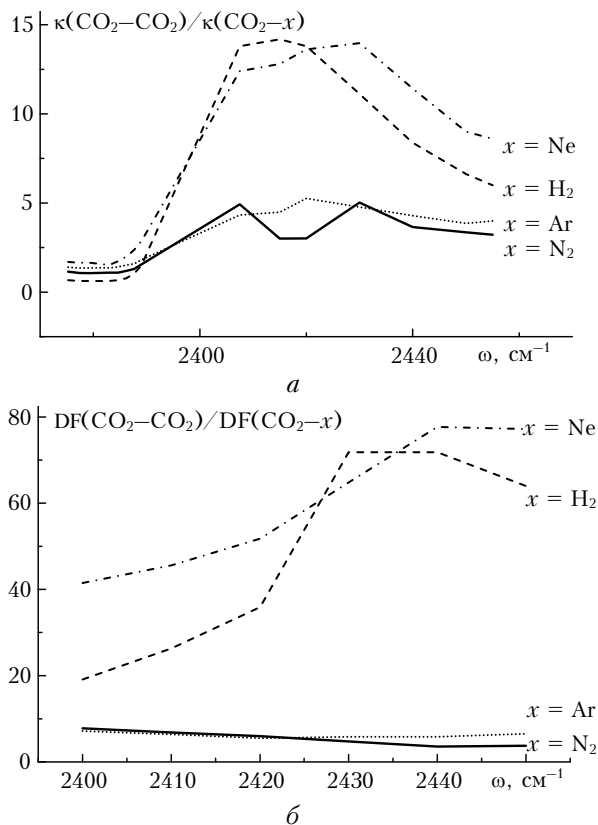


Рис. 1. Отношения экспериментальных коэффициентов поглощения CO_2 в крыле полосы 4,3 мкм при различных уширяющих газах (а) и отношения соответствующих функций F , оцененных для $a = 10$ (б). Экспериментальные данные для самоуширения взяты из [40], для остальных смесей из [40, 41]

Отсюда следует утверждение об определяющей роли статистической части задачи, так как именно она стоит за выражением (33). Этим можно объяснить и некое снижение значимости квантовой компоненты решения. Собственно, устранение индексов у C и D и означает возможность ввести «интегральные» характеристики полосы.

Выражение (31) ассоциируется с мультипольным разложением U . Достаточно хорошо известно (см., например, [50, 51]), что различные мультиполи почти полностью описывают U в соответствующих интервалах значений r , и поэтому уравнение (20) несомненно свидетельствует, что по мере изменения $\omega - \omega_{jj'}$ фактически станут меняться a , C и D . Этот факт в [2] классифицируется как «дисперсия мультиполей». Следует отметить, что речь идет об аппроксимации кривой U на расстояниях, определяемых значениями смещенной частоты. Для далеких крыльев это, как правило, отталкивательная ветвь потенциала, с ван-дер-ваальсовым же взаимодействием может ассоциироваться лишь первый мультиполь, отвечающий в контуре части, следующей непосредственно за лорентцевским контуром (близкое крыло).

Формулу (36) после подстановки явного вида входящих в нее величин можно записать как

$$\kappa_a(\omega) = \sum_s D_{as} Z_s \frac{\omega}{\omega_s} \frac{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_s/kT}} \times \frac{1}{|\omega - \omega_s|^{1+3/a}} \frac{1}{r_s} \int_0^{r_s} \frac{e^{-V(r)/k\Theta}}{\sqrt{r_s^2 - r^2}} r dr, \quad (50)$$

$$r_s = \frac{C_a}{|\omega - \omega_s|^{1/a}}, \quad D_{as} = D_a \gamma_s.$$

Теперь индекс s , заменяющий энергетические индексы из (36), нумерует линии с центром ω_s , интенсивностью Z_s и полушириной γ_s . Появление индекса a у D и C отражает дисперсию мультиполей, а вместо (35) оказалось целесообразным ввести величину D_{as} .

На рис. 2 представлен используемый нами контур (50) для $\text{CO}_2\text{--CO}_2$, составленный из членов, отвечающих различным мультиполям, которые переходят один в другой по мере того, как предыдущий становится меньше последующего.

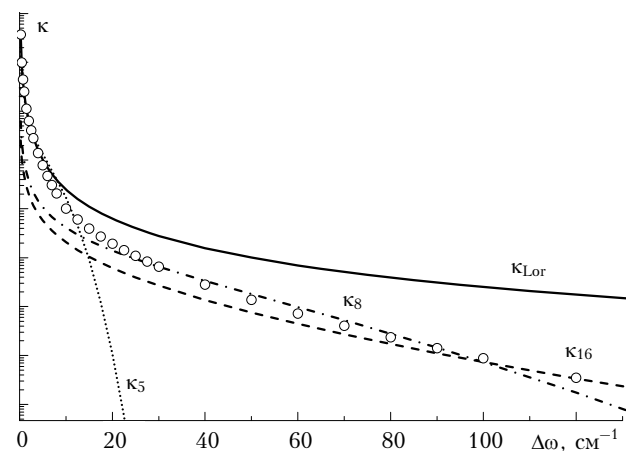


Рис. 2. Контур спектральной линии CO_2 в полосе 4,3 мкм при самоуширении. Кривые κ_5 , κ_8 , κ_{16} – отдельные части составного контура с $a = 5, 8, 16$; κ_{Lor} – лорентцевский контур; кружочками обозначен эмпирический контур [40]

В работе [52] для получения эмпирического контура рассматриваемый интервал смещенных частот также был разбит на области, в которых использовались разные аналитические выражения, и границы соответствующих спектральных участков оказались близкими к нашей оценке.

В конкретных вариантах теории контура неоднократно подчеркивалось [40, 2, 3] значение факторизации матрицы плотности, и она, применительно к задаче о столкновении молекул, наиболее последовательно проходит в методе полуклассического представления [38]. Итогом оказывается выражение

$$V(r) = \text{Tr}_{xy} U(x, y; r) \times \exp \left[-\frac{H_1(x) + H_2(y) + U(x, y; r)}{k\Theta} \right] \times \left(\text{Tr}_{xy} \exp \left[-\frac{H_1(x) + H_2(y) + U(x, y; r)}{k\Theta} \right] \right)^{-1},$$

подчеркивающее зависимость классического потенциала от температуры. Этот факт достаточно хорошо известен в статистической физике (см., например, [53, 54]), и именно таким образом определенный V должен фигурировать в расчетах термодинамических коэффициентов (явления переноса, уравнения состояния). Можно поэтому ориентироваться на известные аппроксимации V , применяемые в термодинамике, и в наших расчетах привлекался потенциал Леннарда-Джонса

$$V(r) = (4\varepsilon/k) [(\sigma/R)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

с объявлением величин ε и σ зависящими от Θ . Момент этот существен — роль функции (33), куда входит V , в описании периферии контура уже подчеркивалась.

Ясно, что теоретический расчет $V(r; \Theta)$ предполагает очень детальную информацию об электронной компоненте собственных значений гамильтониана $H_1 + H_2 + U$, что является серьезной проблемой. Поэтому предыдущие соображения по поводу значимости функции F (33), а стало быть и V , при описании периферии контура и независимость C , D от квантовых индексов можно рассматривать как основу для решения обратной спектроскопической задачи относительно $\varepsilon = \varepsilon(\Theta)$ и $\sigma = \sigma(\Theta)$.

Реалистичность подобных утверждений иллюстрируют численные примеры. Если полагать V от Θ не зависящим, т.е. температура войдет только в множители $Z_{jj'}$ и $q_{jj'}$ из (36), то температурный ход κ_{CO_2} окажется обратным по отношению к экспериментальным данным. Введение $V = V(\Theta)$ восстанавливает правильную картину [5]. Параметры потенциала, зависящие от температуры, были найдены в [11] для объяснения экспериментальных данных [52, 55–58] по поглощению $\text{CO}_2\text{--CO}_2$ и $\text{CO}_2\text{--N}_2$ в диапазоне температур 193–751 К. Их экстраполяция (рис. 3) на значение $\Theta = 920$ К при-

водит к значениям коэффициентов поглощения, совпадающим с экспериментальными [58].

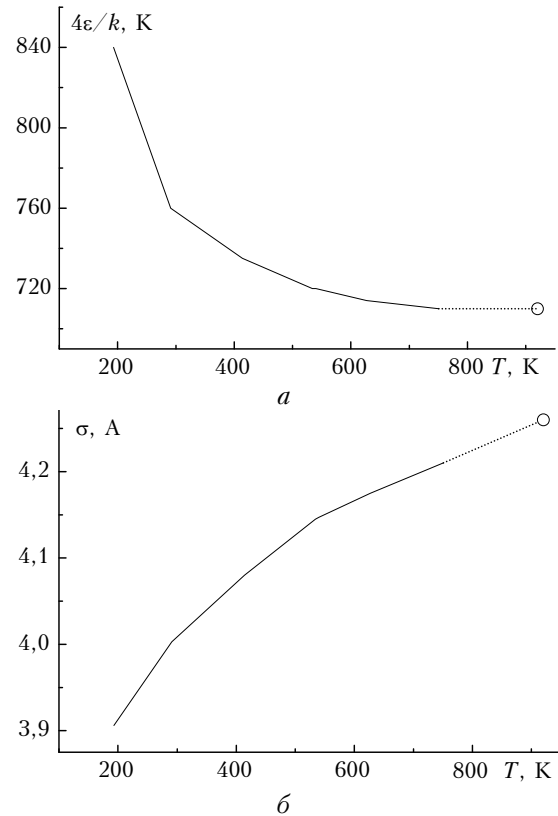


Рис. 3. Зависимость параметров классического потенциала Леннарда-Джонса $V_{\text{CO}_2\text{--CO}_2}$ от температуры

Далее, за выражением (35) для постоянной D стоит несколько квантовых факторов: формальный признак интерференции квантовых состояний — «перепутанные» матричные элементы $M_{jv, j'v'}$ разных переходов; структура буферной молекулы (для бесструктурной частицы не было бы зависимости матричных элементов $U\tilde{\Omega}_+$ и C от α , а $\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} = 1$);

оператор Мёллера — один из главных элементов квантовой теории рассеяния. Поэтому отличие D от

$$D_{\text{calc}} \propto (32\pi^2/a) \sqrt{m_1 m_2} (m_1 + m_2)^{-1} C^{3/a} \quad (51)$$

должно истолковываться как следствие перечисленных обстоятельств. Корреляция между этими величинами представлена на рис. 4.

Прежде всего, отметим, что интерференция квантовых состояний, как фактор сугубо квантовый [37, 40], должна быть существенной при резонансном взаимодействии молекул и поля (т.е. вблизи центра линии). Однако именно для первых мультиполей в (50) корреляция, по существу, полная, что фактически и свидетельствует об отсутствии интерференции. Действительно, для сравнительно небольших смещенных частот $\tilde{\Omega}_+ \approx 1$ и отношение матричного элемента U к V также близко к единице (см. [2]). Корреляция явно нарушается, когда

по мере увеличения смещенной частоты возрастает роль $\tilde{\Omega}_+$, а изменение $|\omega - \omega_s|$ не влияет на отношение матричных элементов дипольного момента.

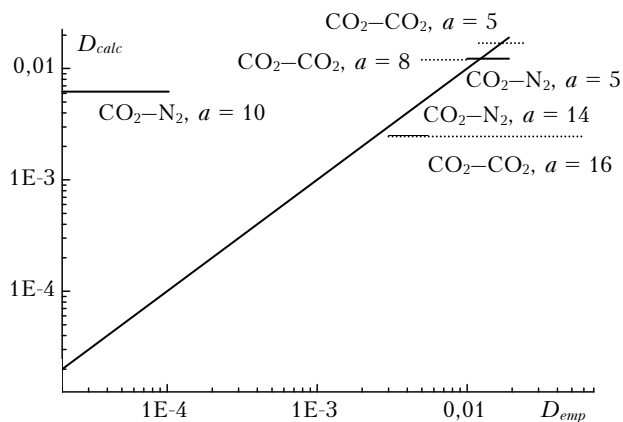


Рис. 4. Соотношение между параметрами D_{as} , полученными при вычислении коэффициента поглощения (показан интервал значений D_{emp} из-за зависимости от γ_s) и оцененными из (51). Прямая отвечает $D_{calc} = D_{emp}$

Конечно, расчет *ab initio* всегда привлекателен, но представляется, что приведенные выше соображения — достаточное оправдание тому, чтобы не решать очень громоздкую и достаточно сложную квантовую задачу (собственные значения из (10), последующее решение уравнения (17), решение уравнения (25), вычисление V). К тому же процедура извлечения постоянных из эмпирических данных, сориентированная на физические приоритеты в физическом содержании проблемы, способствует «прозрачности расчетов» по (36) и предоставляет надежный рецепт экстраполяции ограниченного числа экспериментальных данных на более широкую область.

Рассматриваемый асимптотический подход позволяет делать и достаточно общие выводы. Например, в [59, 60] показана связь между сдвигом центра линии и асимметрией ее крыльев (последняя, кстати, понятна из (20) и того факта, что в (31) у $C_{jv'v\alpha}$ и $(\omega - \omega_{jv'})$ должен быть одинаковый знак). Эта связь выглядит следующим образом:

$$\zeta_s = \frac{\gamma_s}{\pi} \ln \frac{\xi_s^+}{\xi_s^-} + \frac{1}{\pi} \int_{\xi_s^+}^{\infty} \frac{\psi_s^+(\xi) d\xi}{\xi} - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\xi_s^-} \frac{\psi_s^-(\xi) d\xi}{\xi}, \quad (52)$$

где $\xi_s = \omega - \omega_s$; ζ_s — сдвиг линии. Величины ψ_s^+ и ψ_s^- описывают правое и левое крыло линии, а точки ξ_s^+ и ξ_s^- обозначают частоты, на которых контур становится отличным от лорентцевского.

Заключение

Нам представляется возможным констатировать, что основные закономерности периферии контура в настоящее время понятны — они появляются при любом достаточно корректном способе вычис-

ления поглощения в крыльях спектральных линий. При описании крыльев линий происходит существенная смена акцентов в сравнении с идеями, хорошо себя зарекомендовавшими при описании центральной части линии. На переднем плане оказывается классическая компонента задачи, именно статистические характеристики той окрестности точки на траектории центров масс сталкивающихся молекул, где выполняется золотое правило Ферми. Связь такой точки со смещенной частотой есть то (по существу, единственное), что составляет нетривиальный квантовый элемент проблемы. Напомним еще, что в резонансном случае определяющей будет квантовая часть задачи, включая интерференцию состояний, зависимость полуширины и сдвига линии от квантовых индексов и т.п.

Относительно сопоставляемых в статье вариантов отметим, что в идейном отношении второй (квазистатистическая теория) в значительной степени повторяет первый и различия связаны скорее с техникой вычислений. Конструктивный синтез обеих версий был бы, по-видимому, полезным шагом в продвижении проблемы расчета *ab initio*. В асимптотическом варианте следующий шаг состоит в математически более явной форме перехода к классическому описанию вращения молекул.

1. *Tvorogov S.D., Rodimova O.B.* Spectral line shape. I. Kinetic equation for arbitrary frequency detunings // J. Chem. Phys. 1995. V. 102, N 22. P. 8736–8745.
2. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
3. *Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В.* Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
4. *Творогов С.Д., Несмелова Л.И.* Радиационные процессы в крыльях полос атмосферных газов // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1976. Т. 12, № 6. С. 627–633.
5. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Коэффициент поглощения света в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 // Изв. вузов. Физ. 1980. № 10. С. 106–107.
6. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Температурная зависимость коэффициента поглощения за кантом полосы 4,3 мкм CO_2 // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294, № 1. С. 68–71.
7. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Методика расчета функций пропускания в колебательно-вращательных спектрах молекул и поглощение крыльями линий CO_2 // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1988. Т. 24, № 2. С. 212–220.
8. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Контур спектральных линий в фундаментальной полосе CO // Оптика атмосф. 1988. Т. 1, № 4. С. 36–44.
9. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Поглощение излучения в крыле полосы 4,3 мкм CO_2 // Оптика атмосф. 1988. Т. 1, № 5. С. 3–18.
10. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Спектральный обмен и периферия контура спектральных линий. Критический обзор // Оптика атмосф. 1990. Т. 3, № 5. С. 468–484.
11. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Спектральное поведение коэффициента поглощения в полосе 4,3 мкм CO_2 в широком диапазоне температур и

- давлений // Оптика атмосфер. и океана. 1992. Т. 5, № 9. С. 939–946.
12. Творогов С.Д. Проблема периферии контура спектральных линий в атмосферной оптике // Оптика атмосфер. и океана. 1995. Т. 8, № 1–2. С. 18–30.
 13. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. О форме контура спектральной линии для различных полос H₂O в ближней ИК-области спектра // Оптика атмосфер. и океана. 1998. Т. 11, № 5. С. 435–439.
 14. Nesmelova L.I., Rodimova O.B., Tvorogov S.D. On the role of continual and selective absorption in the wings of the 4.3 μm CO₂ band at high pressures and temperatures // Proc. SPIE. 1992. V. 1811. P. 291–294.
 15. Несмелова Л.И., Пхалагов Ю.А., Родимова О.Б., Творогов С.Д., Ужegov В.Н., Щелканов Н.Н. К вопросу о природе атмосферного аномального поглощения коротковолновой радиации // Оптика атмосфер. и океана. 1999. Т. 12, № 3. С. 288–293.
 16. Родимова О.Б. Контур спектральных линий CO₂ при саморасширении от центра до далекого крыла // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15, № 9. С. 768–777.
 17. Творогов С.Д., Родимова О.Б., Несмелова Л.И. О роли интерференции в далеких крыльях спектральных линий CO₂ // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16, № 11. С. 964–968.
 18. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Спектроскопическое определение концентраций атмосферных газов по измерениям в крыльях полос // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1, № 3. С. 16–19.
 19. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Поглощение водяным паром в близкой инфракрасной области и некоторые геофизические следствия // Оптика атмосфер. и океана. 1997. Т. 10, № 2. С. 131–135.
 20. Творогов С.Д., Гордов Е.П., Родимова О.Б. Межмолекулярные взаимодействия и молекулярная спектроскопия: от полуклассического представления квантовой теории к крыльям линий // Оптика атмосфер. и океана. 2007. Т. 20, № 9. С. 760–763.
 21. Творогов С.Д. Проблема центров масс в задаче о контуре спектральных линий. I. Существование длинных траекторий // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22, № 5. С. 413–419.
 22. Rosenkranz P.W. Pressure broadening of rotational bands. I. A statistical theory // J. Chem. Phys. 1985. V. 83, N 12. P. 6139–6144.
 23. Rosenkranz P.W. Pressure broadening of rotational bands. II. Water vapor from 300 to 1100 cm⁻¹ // J. Chem. Phys. 1987. V. 87, N 1. P. 163–170.
 24. Ma Q., Tipping R.H. A far wing line shape theory and its application to the water continuum. I // J. Chem. Phys. 1991. V. 95, N 9. P. 6290–6301.
 25. Ma Q., Tipping R.H. A far wing line shape theory and its application to the water vibrational bands. II // J. Chem. Phys. 1992. V. 96, N 12. P. 8655–8663.
 26. Ma Q., Tipping R.H. A far wing line shape theory and its application to the foreign-broadened water continuum absorption. III // J. Chem. Phys. 1992. V. 97, N 2. P. 818–828.
 27. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C. A far-wing line shape theory which satisfies the detailed balance principle // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1999. V. 59, N 3–5. P. 245–257.
 28. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C. The frequency detuning and band-average approximations in a far-wing line shape theory satisfying detailed balance // J. Chem. Phys. 1996. V. 104, N 24. P. 9678–9688.
 29. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C., Bouanich J. Theoretical far-wing line shape and absorption for high-temperature CO₂ // Appl. Opt. 1999. V. 38, N 3. P. 599–604.
 30. Ma Q., Tipping R.H. The averaged density matrix in the coordinate representation: Application to the calculation of the far-wing line shapes for H₂O // J. Chem. Phys. 1999. V. 111, N 13. P. 5909–5921.
 31. Ma Q., Tipping R.H. The density matrix of H₂O–N₂ in the coordinate representation: A Monte Carlo calculation of the far-wing line shape // J. Chem. Phys. 2000. V. 112, N 2. P. 574–584.
 32. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C. Irreducible correlation functions of the S matrix in the coordinate representation: Application in calculating Lorentzian half-widths and shifts // J. Chem. Phys. 2006. V. 124, N 1. 014109-1–14. doi:10.1063/1.2139671.
 33. Ma Q., Tipping R.H., Leforestier C. Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption: 1. Far wings of allowed lines // J. Chem. Phys. 2008. V. 128, N 12. 124313-1–17.
 34. Пугачев В.С. Теория случайных функций. М.: Физматгиз, 1960. 883 с.
 35. Бом Д. Квантовая теория. М.: Наука, 1965. 728 с.
 36. Тейлор Дж. Теория рассеяния. М.: Мир, 1975. 565 с.
 37. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963. 640 с.
 38. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
 39. Творогов С.Д. Применение метода полуклассического представления в квантовой теории рассеяния // Изв. вузов. Физ. 1966. № 10. С. 103–113.
 40. Fano U. Pressure broadening as a prototype of relaxation // Phys. Rev. 1963. V. 131, N 1. P. 259–268.
 41. Van Vleck J.H., Margenau H. Phys. Rev. Collision theories of pressure broadening of spectral lines // Phys. Rev. 1949. V. 76, N 8. P. 1211–1214.
 42. Бурштейн А.И., Темкин С.И. Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях. Новосибирск: Наука, 1982. 119 с.
 43. Шифф Л. Квантовая механика. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1957. 476 с.
 44. Кумар К. Теория возмущений и проблема многих тел для атомного ядра. М.: Мир, 1964. 296 с.
 45. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д., Войцеховская О.К., Сулакшина О.Н. Коэффициент поглощения в крыльях полос углекислого газа в спектральном интервале 790–910 см⁻¹ // Изв. вузов. Физ. 1982. Вып. 5. С. 105–108.
 46. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения в микроокнах полос углекислого газа // Изв. вузов. Физ. 1982. Вып. 5. С. 54–58.
 47. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Коэффициент поглощения водяного пара при различных температурах // Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия: Коллективная монография / Под ред. Л.Н. Синицы, Е.А. Виноградова. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2004. С. 413–436
 48. Bogdanova Ju.V., Rodimova O.B. Calculation of water vapor absorption in a broad temperature interval // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 15. P. 2298–2307.
 49. Климешина Т.Е., Богданова Ю.В., Родимова О.Б. Континуальное поглощение водяным паром в окнах прозрачности атмосферы 8–12 и 3–5 мкм // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 9. С. 765–769.
 50. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
 51. Каплан И.Г., Родимова О.Б. Межмолекулярные взаимодействия // Успехи физ. наук. 1978. Т. 126, вып. 3. С. 403–449.

52. *Cousin C., LeDoucen R., Boulet C., Henry A.* Temperature dependence of the absorption in the region beyond the 4.3- μm band head of CO_2 . 2: N_2 and O_2 broadening // *Appl. Opt.* 1985. V. 24, N 22. P. 3899–3906.
53. *Келух С.* Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука, 1981. 672 с.
54. *Майер Дж.Э., Гентерм-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир, 1980. 544 с.
55. *Le Doucen R., Cousin C., Boulet C., Henry A.* Temperature dependence of the absorption in the region beyond the 4.3 μm band of CO_2 . I: Pure CO_2 case // *Appl. Opt.* 1985. V. 24, N 6. P. 897–906.
56. *Hartmann J.M., Perrin M.Y.* Measurements of pure CO_2 absorption beyond the ν_3 band at high temperatures // *Appl. Opt.* 1989. V. 28, N 13. P. 2550–2553.
57. *Perrin M.Y., Hartmann J.M.* Temperature – dependent measurements and modeling of absorption by CO_2 – N_2 mixtures in the far line – wings of the 4.3 μm CO_2 band // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1989. V. 42, N 4. P. 311–317.
58. *Hartmann J.M., Boulet C.* Line mixing and finite duration of collision effects in pure CO_2 infrared spectra: Fitting and scaling analysis // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94, N 10. P. 6406–6419.
59. *Творогов С.Д.* Связь сдвига центра спектральной линии и асимметрии ее крыльев // *Оптика атмосф. и океана.* 1992. Т. 5, № 2. С. 125–128.
60. *Nesmelova L.I., Rodimova O.B., Tvorogov S.D.* Abstracts of the XIIIth Int. conf. on high resolution molecular spectroscopy. Poznan, Poland, 5–9 September, 1994. P. 88.

Tvorogov S.D., Rodimova O.B. Asymptotic and quasistatic approaches in spectral line shape theory.

Two basic approaches (asymptotic and quasistatic) to the description of light absorption at large frequency detunings are discussed. The approximations underlying these methods are analyzed. It is shown that the main physical features of the problem at hand are related to the crucial role of statistical averaging involving the classical intermolecular interaction potential. The differences between the approaches considered result from the choice of the computational strategy and are not crucial for understanding the physics of the absorption process. As we think, the analysis performed suggests that the problem of the line wing absorption in vibration-rotational molecular spectra is solved on condition that the intermolecular interaction potential is known. The physical features of the line wing absorption are illustrated by several examples treated within the framework of the asymptotic approach.