

Л.И. Несмелова, О.Б. Родимова, С.Д. Творогов

ПОГЛОЩЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В КРЫЛЕ ПОЛОСЫ 4,3 МКМ СО₂

Дан обзор экспериментальных и теоретических работ, в которых рассматриваются проблемы поглощения в коротковолновом крыле полосы 4,3 мкм СО₂. Измеренные различными авторами коэффициенты поглощения рассмотрены с точки зрения типичности обнаруженных зависимостей для поглощения в крыльях. Приведены эмпирические формулы для коэффициента поглощения с обсуждением пределов их применимости. Кратко освещены предложенные в литературе теоретические модели поглощения в крыльях линий. Проанализированы проделанные на их основе расчеты в смысле полноты описания наблюдающихся в эксперименте закономерностей. Показано, что из существующих теоретических подходов теория крыльев спектральных линий имеет наиболее широкую область применимости.

Введение

Исследование поведения коэффициента поглощения $\kappa(\omega)$ в окнах прозрачности ИК спектров газов представляет, несомненно, как научный, так и практический интерес, особенно в многочисленных приложениях атмосферной оптики. Научный интерес обусловлен теснейшей взаимосвязью поглощения в крыльях линий и межмолекулярного взаимодействия. Особую роль в этих исследованиях играет спектральный интервал в крыле полосы 4,3 мкм СО₂. Теоретические работы, посвященные анализу природы поглощения в крыльях, чаще всего именно этот интервал используют для проверки предлагаемых гипотез. Это происходит благодаря простоте структуры поглощения в коротковолновом крыле полосы 4,3 мкм СО₂: при не очень высоких температурах оно определяется главным образом крыльями одной, основной и очень интенсивной полосы СО₂, и из-за наличия канта здесь практически нет селективного поглощения. Именно здесь впервые было обнаружено экспоненциальное отклонение поведения $\kappa(\omega)$ от лоренцевского, и к настоящему времени этот интервал лучше других исследован экспериментально. При этом спектральный ход $\kappa(\omega)$ известен достаточно хорошо, исследована также зависимость $\kappa(\omega)$ от уширяющего газа, а в последнее время активно изучается и температурная зависимость $\kappa(\omega, T)$. Сказанное выше убеждает в том, что на примере полосы 4,3 мкм СО₂ могут быть наиболее полно проанализированы успехи и неудачи различных подходов к физической интерпретации процессов поглощения в крыле линии.

В настоящей работе дан обзор экспериментальных и теоретических работ, в которых рассматриваются проблемы поглощения в коротковолновом крыле полосы 4,3 мкм (ν_3) СО₂. Результаты измерений $\kappa(\omega, T)$, полученные различными авторами, изложены с точки зрения типичности обнаруженных зависимостей для поглощения в крыльях. Приведены эмпирические формулы для коэффициента поглощения с обсуждением пределов их применимости. Кратко освещены предложенные в литературе теоретические модели механизма поглощения в крыльях линий. Проанализированы проделанные на их основе расчеты $\kappa(\omega, T)$ в смысле полноты описания наблюдающихся закономерностей поглощения в крыльях. Этот анализ показывает, что из существующих теоретических подходов теория крыльев спектральных линий [1, 2] имеет наиболее широкую область применимости, давая часто первое, а в ряде случаев единственное на настоящий момент теоретическое описание. Данная работа продолжает, тему, начатую статьей [3].

1. Результаты экспериментальных исследований поглощения

В настоящее время не вызывает сомнения факт отличия контура линии в крыле от лоренцевского контура. Характер их различия зависит прежде всего от смещенной частоты $\Delta\omega$ ($\Delta\omega = |\omega - \omega_0|$, ω_0 — частота центра линии; ω — частота наблюдения). На шкале смещенных частот могут быть выделены помимо центральной части линии по крайней мере две характерные области — близкие ($\Delta\omega \gtrsim 10\gamma$) и далекие ($\Delta\omega \gtrsim 100\gamma$) крылья; γ — полуширина линии. Для линий СО₂ $\gamma \lesssim 0,1$ см⁻¹, расстояние между линиями в полосе ~ 1 см⁻¹, расстояние от центров наиболее интенсивных линий до частот за кантом полосы 4,3 мкм — более 50 см⁻¹. Из приведенных величин ясно, что коэффициент, поглощения $\kappa(\omega)$ за кантом полосы определяется в основном далекими крыльями линий, в то время как значения $\kappa(\omega)$ в микроокнах полосы (в промежутках между спектральными линиями) могут нести информацию и о близких крыльях. Имея в виду такое предварительное разбиение контура линии, обратимся к экспериментальным данным.

В первой работе [4], посвященной крыльям полосы 4,3 мкм CO_2 , был зарегистрирован экспоненциальный спад коэффициента поглощения за кантом полосы, т. е. в области, определяемой далекими крыльями. Коэффициент поглощения в [4] был измерен при комнатной температуре в диапазоне $\omega = 2397 \div 2576 \text{ см}^{-1}$ для CO_2 при самоуширении и в диапазоне $\omega = 2397 \div 2508 \text{ см}^{-1}$ для CO_2 , уширенного азотом и кислородом. (По-видимому, вообще впервые уменьшение коэффициента поглощения по сравнению с рассчитанным с лоренцевским контуром по мере удаления от центра линии было обнаружено в [5] при измерениях в микроокнах полос CO). Наличие экспоненциального спада в далеких крыльях полос CO_2 было подтверждено позднее в работе [6], где кроме крыльев полосы 4,3 мкм исследовались также крылья полос 1,4 и 2,7 мкм в случае самоуширения и уширения газами O_2 , N_2 , Ar , He , H_2 . В этой же работе впервые отмечено, что отклонения контура линии от лоренцевского зависят от температуры на примере измерений в крыле полосы 1,4 мкм при 296°K и 431°K для смесей $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ и $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ — при повышении температуры поглощение становилось слабее (отрицательная температурная зависимость). Наличие экспоненциального спада было обнаружено в [7, 8, 23] и для длинноволнового крыла полосы 4,3 мкм CO_2 . Более поздние измерения [9, 10] включили в рассмотрение дополнительные уширяющие газы (Ne , Xe , D_2) и продвинулись по частотам в сторону канта. Результаты изменений [9, 10] в области далеких крыльев согласуются с таковыми в [4, 6].

Экспоненциальный спад в области далеких крыльев является очень сильным: коэффициент поглощения $\kappa(\omega)$ на расстоянии 100 см^{-1} от канта полосы ($2400 - 2500 \text{ см}^{-1}$) падает на два порядка величины от своего первоначального значения и на частоте 2500 см^{-1} отличается от рассчитанного с лоренцевским контуром $\kappa_L(\omega)$ в 100 раз.

Большая группа работ, сделанных в ЛГУ [9–13], содержит измерения в микроокнах полосы 4,3 мкм CO_2 . Поглощение в микроокнах определяется ближайшими линиями. Крылья далеких линий на фоне ближних линий вносят чаще всего пренебрежимый вклад в поглощение из-за их экспоненциального убывания. Таким образом, согласно приведенному выше разбиению, в микроокнах могут «участвовать» в поглощении лоренцевские либо близкие крылья линий. Отличие коэффициента поглощения от рассчитанного с лоренцевским контуром в данном случае также регистрируется вполне уверенно, хотя количественно оно не так велико, как в области далеких крыльев. Если для далеких крыльев $\kappa(\omega) < \kappa_L(\omega)$, то в микроокнах полосы 4,3 мкм CO_2 возможна и обратная ситуация $\kappa(\omega) > \kappa_L(\omega)$. Эта разница составляет несколько десятков процентов.

Данные о $\kappa(\omega)$ в полосе 4,3 мкм CO_2 являются типичными для поведения коэффициента поглощения в крыльях линий. Исследования, имеющиеся для других газов и различных спектральных интервалов, вполне укладываются в рамки перечисленных закономерностей. Эти спектральные закономерности в общем остаются справедливыми при произвольных температурах, но относительное изменение $\kappa(\omega, T)$ для разных температур оказывается зависящим от спектрального интервала.

Температурная зависимость коэффициента поглощения за кантом полосы 4,3 мкм CO_2 исследовалась в [14] для температур 300, 473, 673°K. На графиках в [14], представляющих экспериментальные значения, вблизи канта полосы наблюдалась область «инверсии», где положительная в пределах полосы температурная зависимость $\kappa(\omega, T)$ сменялась отрицательной температурной зависимостью в крыле. Такое поведение $\kappa(\omega, T)$ не может быть описано с помощью лоренцевского контура. Коэффициенты поглощения CO_2 были измерены в [15] при $T = 213 \div 310^\circ\text{K}$ в спектральной области за кантом полосы 4,3 мкм, причем была зафиксирована отрицательная температурная зависимость. Авторы [15] аппроксимировали свои результаты логарифмическими кривыми и привели параметры этих кривых. В работах [16, 17] отмечена инверсия температурной зависимости $\kappa(\omega, T)$ и приведены результаты измерений $\kappa(\omega, T)$ при повышенных температурах, качественно согласующиеся с [15, 14]. Авторы [18] привели таблицы значений $\kappa(\omega, T)$ в коротковолновом крыле полосы 4,3 мкм при температурах 273 \div 363°K. В перечисленных работах по температурной зависимости рассматривался чистый CO_2 . В последнее время появилась серия очень интересных работ, посвященных исследованию полосы 4,3 мкм CO_2 [19–23]. Эти работы отличаются широтой охвата материала. Так, авторы [19–22] довели свои измерения в далеком крыле до частот $\sim 2580 \text{ см}^{-1}$. Все измерения — и за кантом полосы и в микроокнах — проведены для температур 193–296°K, и, что особенно важно для атмосферных приложений, рассмотрен не только чистый CO_2 , но и смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$, $\text{CO}_2 - \text{O}_2$. Для $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ в области далекого крыла ($\sim 2500 \text{ см}^{-1}$) в [19] была зафиксирована еще одна температурная «инверсия» — смена характера температурной зависимости. Для $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ характер температурной зависимости меняется только один раз — вблизи канта. Нечего и говорить, что лоренцевский контур не в состоянии описать эти явления.

Все цитированные выше работы хорошо дополняют друг друга и достаточно хорошо согласуются между собой в перекрывающихся диапазонах частот, уширяющих газов и температур. Многообразие имеющихся данных, особенно по температурной зависимости $\kappa(\omega, T)$, дает богатые возможности для изучения контура линии и формирующих его межмолекулярных взаимодействий.

В ряде работ [24–30] измерения прозрачности в области полосы 4,3 мкм CO_2 и крыльев были выполнены в натурных условиях. Совместное влияние различных атмосферных составляющих и метеорологических условий на величину прозрачности делает анализ природы поглощения более сложным, чем в случае лабораторных измерений. Тем не менее эти работы, несомненно, полезны для изучения контура.

2. Эмпирические формы контура

Практическая необходимость оценок поглощения в условиях атмосферы и отсутствие в течение длительного времени теоретических моделей поглощения в крыльях линий заставляли искать эмпирические выражения для контура в крыле линии. Эти выражения, как правило, представлялись в виде

$$x(\Delta\omega) = x_d(\Delta\omega) \chi(\Delta\omega), \quad (1)$$

где

$$x_d(\Delta\omega) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma}{\Delta\omega^2 + \gamma^2} \quad (2)$$

лоренцевский контур, а функция $\chi(\Delta\omega)$ описывает отклонение от лоренцевского контура.

Первое выражение, аппроксимирующее экспоненциальный спад $x(\omega)$ в коротковолновом крыле полосы 4,3 мкм CO_2 , получило название контура Бенедикта [4]:

$$\begin{aligned} x(\Delta\omega) &= x_d(\Delta\omega), & |\Delta\omega| \leq d; \\ x(\Delta\omega) &= x_d(\Delta\omega) \exp[-a(|\Delta\omega| - d)^b], & |\Delta\omega| > d, \end{aligned} \quad (3)$$

с константами, полученными для описания конкретного эксперимента [4]:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2\text{—CO}_2: & a=0,08, b=0,8, d=5 \text{ см}^{-1}, \\ \text{CO}_2\text{—N}_2: & a=b=0,46, d=5 \text{ см}^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Форма контура в крыле (3) оказалась очень удачной и в дальнейшем неоднократно применялась как при расчетах пропускания в условиях атмосферы, так и для аппроксимации коэффициента поглощения в крыльях для других полос, газов и термодинамических условий. При этом, однако, возникает проблема выбора параметров.

Как видно из (4), параметры контура сильно различаются между собой для различных уширяющих газов. Они также принимают иные значения при рассмотрении крыльев других полос, см. [6, 32]. Таким образом, параметры контура (3) необходимо подбирать заново для каждого конкретного случая, и вряд ли могут быть высказаны какие-либо рекомендации хотя бы относительно порядка их величины.

В работе [32] параметры контура Бенедикта найдены с помощью методов регрессионного анализа для нескольких полос CO_2 , в том числе и для полосы 4,3 мкм, из экспериментальных данных [6] (находились оценки трех параметров a, b, d):

$$4,3 \text{ мкм} \begin{cases} \text{CO}_2\text{—CO}_2: a = 0,165 \pm 0,05, b = 0,66 \pm 0,6, d = 14,9 \pm 5,3 \text{ см}^{-1}, \\ \text{CO}_2\text{—N}_2: a = 0,51 \pm 0,04, b = 0,44 \pm 0,02, d = 0,0. \end{cases} \quad (5)$$

при фиксированном значении $d = 5 \text{ см}^{-1}$ метод [32] дал те же значения a, b , что и полученные в [4], см. (4).

Несколько иная формула для аппроксимации контура в крыльях ряда полос CO_2 была использована в [7]:

$$\chi(\Delta\omega) = \Delta\omega^{-c} \exp[-a(|\Delta\omega| - d)^b]. \quad (6)$$

Для полосы 4,3 мкм в [7] получены следующие значения параметров:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2\text{—CO}_2: & a=0,098, b=0,72, d=10 \text{ см}^{-1}, c=0; \\ \text{CO}_2\text{—N}_2: & a=0,49, b=0,46, d=1 \text{ см}^{-1}, c=0. \end{aligned} \quad (7)$$

Берч с соавторами [6] дал численные значения $\chi(\Delta\omega)$, полученные из эксперимента методом проб и ошибок, в частности, для $\text{CO}_2\text{—CO}_2, \text{N}_2, \text{Ar}$ в области 2400 см^{-1} при комнатной температуре. Линии допускались лоренцевскими ($\chi = 1$) при $|\Delta\omega| < 3 \text{ см}^{-1}$ для самоуширения и при $|\Delta\omega| < 0,5 \text{ см}^{-1}$

для уширения посторонними газами. В работе [24] значения из [6] были аппроксимированы с помощью аналитических функций.

Авторы [30] получили $\chi(\omega)$ из своих экспериментальных данных по поглощению CO_2 в области полосы 4,3 мкм, используя два численных метода. В первом фактор $\chi(\Delta\omega)$ разлагается в ряд по ортогональным полиномам (лучшие результаты получались для полиномов Чебышева первого рода):

$$\chi(\Delta\omega) = a_0 T_0(\Delta\omega) + \dots + a_n T_n(\Delta\omega). \quad (8)$$

Таким образом, рассчитываемый коэффициент, поглощения оказывается линейно зависящим от параметров $a_0 \div a_n$, которые затем находятся по методу наименьших квадратов (МНК). При малых и больших $\Delta\omega$ наблюдаются отклонения от верного контура (в качестве такового фигурировал контур Бенедикта (3)), возможно, из-за плохой обусловленности систем уравнений МНК. Второй метод состоит в использовании итерационной процедуры для $\chi(\Delta\omega)$, основанной на теореме Бейеса для условных вероятностей. Это решение затем фиттировалось гладкой кривой по МНК. Полученное таким образом $\chi(\Delta\omega)$ хорошо согласуется с $\chi(\Delta\omega)$, полученным с помощью полиномов Чебышева, но оба метода дают расхождение с «верным» контуром на концах рассматриваемого интервала $\Delta\omega$, т.е. при $\Delta\omega \lesssim 20 - 50 \text{ см}^{-1}$ и при $\Delta\omega \gtrsim 300 \text{ см}^{-1}$. В этих областях использовались гладкие аппроксимации $\chi(\Delta\omega)$.

Зависимость $\chi(\omega, T)$ от температуры также отражена в эмпирических выражениях для контура. Авторы [15], как упоминалось выше, аппроксимировали температурную зависимость $\chi(\omega, T)$ формулой

$$\lg\left(\frac{\ln(I_0/I) T^2}{p^2 L (273)^2}\right) = a - b(\omega - 2400), \quad (9)$$

с a, b , найденными по МНК для $T = 213 \div 310^\circ\text{K}$. Приведем их значения для предельных температур:

$$\begin{aligned} T = 213 \text{ K}, \quad a = 1,157 \pm 0,001, \quad b \cdot 10^2 = 2,79 \pm 0,02; \\ T = 310 \text{ K}, \quad a = 0,991 \pm 0,003, \quad b \cdot 10^2 = 2,76 \pm 0,05. \end{aligned} \quad (10)$$

И, наконец, в работах [19–23] найдены аналитические аппроксимации в зависимости от уширяющего газа и температуры. При этом использовалась нелинейная процедура МНК с заданием в различных областях $\Delta\omega$ своих аналитических выражений χ . Для случая самоуширения параметры $\chi(\Delta\omega)$ приведены в [19]:

$$\begin{aligned} & T = 296 \text{ K} \\ & 0 < |\Delta\omega| \leq 3 \text{ см}^{-1} \quad \chi = 1 \\ & 3 \leq |\Delta\omega| \leq 10 \quad \chi = 1,470 \exp(-|\Delta\omega|/7,782) \\ & 10 \leq |\Delta\omega| \leq 120 \quad \chi = 0,535 \exp(-|\Delta\omega|/36,535) \\ & |\Delta\omega| \geq 120 \quad \chi = 0,220 \exp(-|\Delta\omega|/50,063). \\ & T = 218 \text{ K} \\ & 0 < |\Delta\omega| \leq 3 \text{ см}^{-1} \quad \chi = 1 \\ & 3 \leq |\Delta\omega| \leq 10 \quad \chi = -0,0564 |\Delta\omega| + 1,169 \\ & 10 \leq |\Delta\omega| \leq 140 \quad \chi = 0,68 \frac{|\Delta\omega|}{28} K_1(|\Delta\omega|/28) \\ & |\Delta\omega| \geq 140 \quad \chi = 0,345 \exp(-|\Delta\omega|/43,448). \end{aligned} \quad (11)$$

K_1 — модифицированная функция Бесселя второго рода. Выражения $\chi(\Delta\omega)$ для уширения посторонними газами приведены в [20]. Воспроизведем здесь $\chi(\Delta\omega)$ для $\text{CO}_2 - \text{N}_2$.

Различные эмпирические контуры приведены на рис. 1 (см. также рис. 10) для χ из (12). Все упомянутые в данном разделе эмпирические контуры воспроизводят значения $\chi_{\text{экс}}(\omega)$, на основе которых были получены, с точностью не хуже 15%, но употреблять их для других спектральных и температурных интервалов не рекомендуется.

$T = 296 \text{ K}$	
$0 \leq \Delta\omega \leq 3 \text{ cm}^{-1}$	$\chi = 1$
$3 \leq \Delta\omega \leq 20$	$\chi = 1,529 \exp(-0,1416 \Delta\omega)$
$20 \leq \Delta\omega \leq 50$	$\chi = 0,125 \exp(-0,0164 \Delta\omega)$
$ \Delta\omega \geq 50$	$\chi = 0,146 \exp(-0,0196 \Delta\omega)$
$T = 193 \text{ K}$	
$0 < \Delta\omega \leq 9 \text{ cm}^{-1}$	$\chi = 1$
$9 \leq \Delta\omega \leq 23$	$\chi = 3,908 \exp(-0,1514 \Delta\omega)$
$23 \leq \Delta\omega \leq 28$	$\chi = 0,207 - (3,778 \cdot 10^{-3} \Delta\omega)$
$28 \leq \Delta\omega \leq 50$	$\chi = 0,219 \exp(-0,0278 \Delta\omega)$
$50 \leq \Delta\omega \leq 135$	$\chi = 0,146 \exp(-0,0196 \Delta\omega)$
$ \Delta\omega \leq 135$	$\chi = 1,164 \exp(-0,0350 \Delta\omega)$

(12)

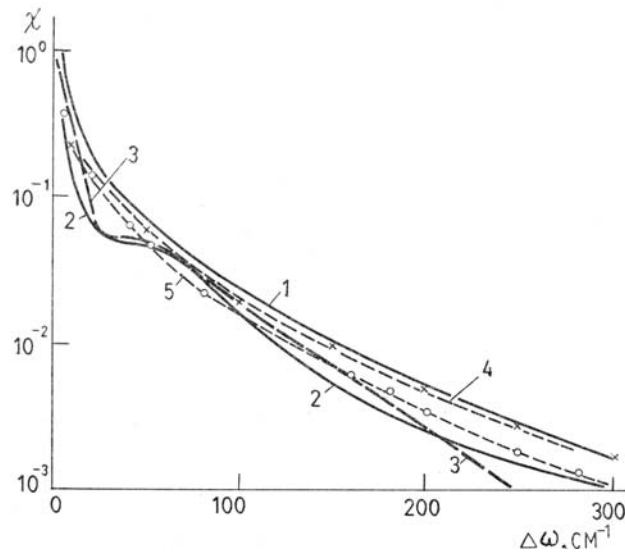


Рис. 1. Поправочные функции χ для различных эмпирических контуров: 1—[4]; 2—[6]; 3—[24]; 4—[7]; 5—[32]

3. Теоретические модели контура в крыле линии

Теоретический анализ проблемы есть в [3], здесь же мы сделаем несколько общих замечаний и остановимся на тех работах, в которых получены конкретные численные результаты.

Хорошо известно выражение коэффициента поглощения $\kappa(\omega)$ света частоты ω через функцию корреляции дипольного момента $\Phi(t)$:

$$\kappa(\omega) \sim \text{Re} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \Phi(t) dt; \quad (13)$$

$$\Phi(t) = \text{Sp} \rho_0 \mathcal{D} \mathcal{D}^\dagger(t), \quad \mathcal{D}(t) = S^{-1} \mathcal{D} S; \quad (14)$$

$$i\hbar \frac{\partial S}{\partial t} = HS, \quad S(0) = 1, \quad \rho_0 = Z^{-1} e^{-H/kT}, \quad \text{Sp} \rho_0 = 1. \quad (15)$$

В (13)–(15) \mathcal{D} — дипольный момент, системы молекул; H — гамильтониан всей системы; S — соответствующий оператор эволюции, ρ_0 — равновесная матрица плотности всей системы. «Вся система» представляет собой макроскопический объем V , содержащий N молекул, так что записанные выше квантовые уравнения, хотя и заманчиво просты по форме, не могут быть решены непосредственно.

Возможности для упрощений заложены в природе задачи, согласно которой переменные могут быть разделены на группы, выполняющие различные роли в физической картине. Традиционными являются следующие упрощения. Прежде всего разделяются активная, поглощающая свет молекула и остальные, буферные, определяющие статистическую ситуацию, т.е. в итоге $\Phi(t)$ будет содержать

статистическую часть и часть, относящуюся к взаимодействию двух молекул. В рамках этого деления существует два подхода к расчету (1) — использование кинетических уравнений для функции распределения буферных молекул (что эквивалентно методу резольвенты) [35, 34], и построение модельных корреляционных функций [40, 39].

Дальнейшим упрощением является переход к полуклассическому варианту, когда движения центров масс молекул рассматриваются классически, что приводит к появлению классических координат в статистической части, в то время как бинарная задача остается квантовой. Аналитическое выражение для контура линии поглощения, единое для всех смещенных частот $\Delta\omega$, получить *ab initio* не удается. Поэтому, как правило, рассматриваются два асимптотических варианта: центр линии (малые $\Delta\omega$) и крыло линии (большие $\Delta\omega$).

Однако и при перечисленных упрощениях задача все еще остается слишком сложной, и, чтобы сделать ее решаемой, используются более конкретные и сильные допущения. Таким допущением в классической работе Фано [35], рассматривающей полностью квантовую задачу, при записи матрицы плотности ρ_0 является равенство нулю потенциала межмолекулярного взаимодействия, $V = 0$. При малых $\Delta\omega$ контур линии в [35] приводится к лоренцевской форме. Если в формуле Фано перейти к асимптотике $\Delta\omega \rightarrow \infty$, то она сводится к статистическому контуру (со степенной асимптотикой):

$$\chi_c(\omega) \sim |\Delta\omega|^{-1-1/a}. \quad (16)$$

Отметим, что на больших $\Delta\omega$ $\chi_c(\omega)$ спадает еще медленнее, чем $\chi_n(\omega)$, и таким образом не может быть адекватным при описании экспериментальных данных в крыльях. Этот результат говорит о том, что сохранение V в ρ_0 является чрезвычайно существенным именно для крыла линии. Попытка отказаться от допущения $V = 0$ и использовать при этом преимущества техники [35] была сделана в [37, 36], но конкретных расчетов по этой схеме не проводилось.

Следует также иметь в виду, что статистическая часть $\Phi(t)$ должна отражать различия физических процессов, происходящих при поглощении света вблизи от центра линии и вдали от него. Так, при $\omega \sim \omega_0$ активная молекула взаимодействует с излучением в промежутки времени между столкновениями, столкновение прерывает процесс взаимодействия, поглощенная энергия передается буферной молекуле, и активная молекула вновь оказывается «готовой» к взаимодействию с полем. Таким образом, каждое столкновение восстанавливает равновесное состояние, и статистическая ситуация характеризуется средним временем между столкновениями $\tau_{ст}$.

Когда $\Delta\omega$ велика, активная молекула, будучи свободной, не взаимодействует с полем. Поглощение происходит во время столкновения, поглощенная энергия остается у активной молекулы, которая выходит из столкновения в возбужденном состоянии. Чтобы снова поглощать свет на этой частоте, активная молекула должна потерять поглощенную энергию в процессе релаксации. Число столкновений, необходимых для релаксации, вообще говоря, зависит от $\Delta\omega$, так что при поглощении в крыле статистическая ситуация характеризуется временем между столкновениями данного типа (временем дрейфа), — $\tau_{др}$. Таким образом, характерными для контура временами являются $\tau_{ст}$ и $\tau_{др}(\Delta\omega)$, причем $\tau_{др}(\Delta\omega) > \tau_{ст}$. Отметим, что получение статистического контура с помощью усреднения по пуассоновскому распределению (см., например, [38]) предполагает ситуацию с $\tau_{ст}$, так что в лучшем случае $\chi_c(\omega)$ может быть применим в близких крыльях, хотя в теоретических работах принято считать, что он относится к далеким крыльям.

В ряде работ в качестве характерной величины рассматривается $\Delta t_{ст}$ — длительность столкновения [40, 39, 18]. Корреляционная функция, приводящая к лоренцевскому контуру, предполагает мгновенность столкновения. Поэтому были предприняты попытки с целью продвижения в крыло учесть конечную длительность столкновения. Так, в работах [40, 39] для полностью квантовой задачи была построена модельная корреляционная функция, включающая $\tau_{ст}$ и $\Delta t_{ст}$. Полученные в [40] результаты расчета $\chi(\omega)$ за кантом полосы 4,3 мкм воспроизведены на рис. 2, где они сравниваются с экспериментом [6].

Расчет воспроизводит спектральный ход $\chi_{CO_2-CO_2}$ при нормальной температуре. В этом подходе имеется, однако, внутреннее противоречие, так как в нем $\Delta t_{ст} \ll \tau_{ст}$, что следует также из сравнения используемых в нем корреляционных функций с разложениями теории моментов. Это фактически ограничивает его область применимости столкновениями, близкими к мгновенным, т.е. окрестностью центра линии, хотя создаваемая модель применяется к описанию далеких крыльев.

К модельным подходам следует также отнести методы, разрабатываемые в работах Гальцева с сотрудниками [18, 41–43]. Статистическая ситуация здесь объявляется пуассоновской, бинарная же задача рассматривается классически. Статистическое усреднение производится методом Монте-Карло и требует значительных вычислительных усилий. Результаты такого расчета для крыла полосы 4,3 мкм CO_2 приведены на рис. 2. Авторы цитированных работ, совершенно справедливо подчеркивают роль потенциала ММВ в формировании крыльев линий.

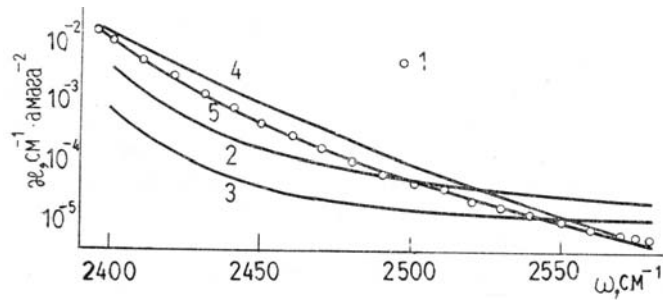


Рис. 2. Коэффициент поглощения CO_2 при самоуширении: 1 — эксперимент [19], 2, 3 — [43], 4 — [40] — результаты расчета; 5 — теория крыльев линий

Потенциал ММВ входит у них только в бинарную задачу и отсутствует в статистической, тем не менее получается нестепенной спад, этот, небольшой «парадокс» разъяснен в [3]. Отметим, что согласие расчета с экспериментом ухудшается по мере ухода в далекое крыло, см. рис. 2; рассчитанный коэффициент спадает медленнее экспериментального. Количественные расхождения также довольно велики. Рассмотрен лишь случай самоуширения. Авторами [43] проведен также расчет температурной зависимости $\kappa_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}(\omega, T)$ для нескольких частот за кантом полосы. Его результаты приведены на рис. 3 в сравнении с экспериментальными данными [19].

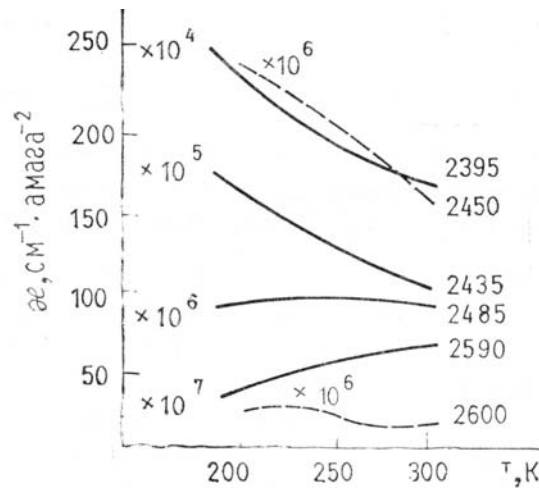


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента поглощения CO_2-CO_2 . Частоты указаны справа от кривых. Сплошные линии — эксперимент [19], пунктирные — расчет [43]

В последнее время получила распространение точка зрения на процессы, происходящие в крыльях линий, как на следствие интерференции состояний [9, 10, 12, 13, 22], восходящая к работе [35]. Теоретическое рассмотрение [13] приводит к формуле для коэффициента поглощения в крыле, включающей только характеристики отдельных линий. Это выражение дает хорошее описание отклонений $\chi = \kappa(\omega)/\kappa_l(\omega)$ для микроокон полосы 4,3 мкм CO_2 для нормальной температуры и различных уширяющих газов. Вариант [22] учета интерференции дает аналогичные результаты для CO_2-N_2 для различных температур, за исключением пересечения кривых, относящихся к разным температурам, но не передает температурной зависимости $\kappa(\omega)/\kappa_l(\omega)$ для самоуширения. Что касается области за кантом полосы, то авторы [10] описывают поведение $\kappa(\omega)$ для различных поглощающих смесей, рассматривая число интерферирующих линий как параметр для каждой смеси, без связи с потенциалом ММВ. Вопрос о температурной зависимости $\kappa(\omega, T)$ в далеком крыле ими не обсуждается.

Таким образом, перечислены практически все полученные для полосы 4,3 мкм CO_2 численные результаты, являющиеся следствием теоретических подходов, которым присуще отсутствие потенциала ММВ в статистической части задачи. Можно видеть, что ни один из них на настоящий момент не описывает в полной мере экспериментальные закономерности температурной и спектральной зависимости и зависимости $\kappa(\omega)$ от вида уширяющего газа.

Теоретическое описание процессов поглощения в крыле, использующее представление о потенциале ММВ как об определяющем элементе статистической части задачи, дает теория крыльев спектральных линий [1, 2]. Ее характерными чертами являются последовательный переход от полностью квантовой задачи к полуклассическому рассмотрению [2], осуществляемый с помощью метода полуклассического представления [33], и асимптотика «большие смещенные частоты».

Потенциал ММВ V , входящий в выражение для матрицы плотности ρ_0 и зависящий от классических координат центров масс, представляет собой решение самосогласованной задачи: с одной стороны, он входит в уравнения классической механики, определяющие движение центров масс, с другой стороны, уравнение Шредингера для взаимодействующих молекул решается при заданных траекториях центров масс, причем потенциал V есть среднее от квантового потенциала взаимодействия молекул по квантовым переменным. При этом для $\chi(\omega)$ в крыле линии получается выражение

$$\chi(\omega) = \sum_{m'_1 m_1} \chi_{m'_1 m_1}(\omega_i); \quad (17)$$

$$\chi_{m'_1 m_1}(\omega_i) = \mathcal{D}_a S_{m'_1 m_1} |\omega_i - \omega_{m'_1 m_1}|^{-1-3/a} F(V(R_{m'_1 m_1})); \quad (18)$$

$$F(V(R_{m'_1 m_1})) = R_{m'_1 m_1}^{-1} \int_0^{R_{m'_1 m_1}} dR' e^{-V(R')/kT} R' (R_{m'_1 m_1}^2 - R'^2)^{-1/2}; \quad (19)$$

$$R_{m'_1 m_1} = C_a / |\omega_i - \omega_{m'_1 m_1}|^{1/a}, \quad (20)$$

где $\omega_{m'_1 m_1}$, $S_{m'_1 m_1}$ — центр и интенсивность отдельной линии. Контур (18) содержит в качестве множителя часть, совпадающую по форме со статистическим контуром, но качественно его спектральный и температурный ход определяется функцией $F(V(R_{m'_1 m_1}))$, которая зависит от смещенной частоты, см (20). Экспоненциальный множитель в F , содержащий V , «пришел» сюда из статистической задачи, и зависимость F от смещенной частоты есть косвенное отражение зависимости времени дрейфа $\tau_{др}$ от $\Delta\omega$. Величины a , C_a , D_a характеризуют разность квантовых энергий взаимодействия молекул в состояниях, связанных переходом. Мы объявляем их параметрами, вместо того чтобы решать квантовую задачу взаимодействия двух молекул для их нахождения. Зная их порядок величины и уточнив значение из ограниченного количества экспериментальных данных, оказывается возможным не только описать общий спектральный ход коэффициента поглощения в крыле, но и тонкости, связанные с его температурным поведением. Если использовать контур, совпадающий вблизи от центра линии с лоренцевским, и при больших $\Delta\omega$ с контуром крыла, можно решать задачи, требующие знания контура линии на произвольной частоте. Способы «сшивания» центральной части контура и крыла отличаются друг от друга «обобщенный» [45, 44] и составной контуры [46, 2]. Составной контур является, по-видимому, более гибким.

В следующем разделе мы рассмотрим применения теории крыльев линий к интерпретации экспериментальных данных по поглощению в области полосы 4,3 мкм CO_2 .

4. Интерпретация экспериментальных данных на основе теории крыльев спектральных линий

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, спектральный и температурный ходы $\chi(\omega, T)$ определяются, в основном, функцией $F(V(R))$, см. (19). Типичный вид $F(R)$ приведен на рис. 4. Кривая 1 относится к $V_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}$, взятом в виде потенциала Леннарда–Джонса. Сам потенциал изображен на верхнем рисунке. Шкала расстояний для $F(R)$ связана со шкалой смещенных частот соотношением (20). На больших расстояниях (малые $\Delta\omega$) $F(R) \rightarrow 1$, таким образом, влияние потенциала ММВ исчезает по мере продвижения к центру линии. На малых R , (большие $\Delta\omega$) напротив, влияние V очень велико, оно, как можно видеть из рис. 4, порождает быстрый экспоненциальный спад в области далекого крыла. Поведение $F(R)$ на промежуточных расстояниях определяет возможность превышения над лоренцевским контуром; наличие и величина «горба» на кривой $F(R)$ зависит от соотношения между глубиной ямы в $V(R)$ и температурой. Потенциал $V(R)$, вообще говоря, зависит от температуры. От характера его изменения с температурой будет зависеть — через $F(V(R, T))$ — и характер поведения $\chi(\omega, T)$. Так, изменение σ приводит «грубо говоря», к параллельному переносу $F(R)$ вдоль шкалы расстояний, см. кривые 1, 2, рис. 4, б. В этом случае $\chi(\omega, T_1)$ и $\chi(\omega, T_2)$ не должны обнаруживать «инверсии». При изменении ϵ (кривые 1, 3 на рис. 4, б) «инверсия» может реализоваться. Рассматривая далекие крылья, мы, как правило, остаемся слева от максимума кривой $F(R)$ или, иными словами, в области отталкивательной ветви потенциала ММВ. Переход от крыла к центральной части линии должен осуществляться через область «сшивания» двух асимптотик. Как показывают расчеты, эта область невелика, так что в большинстве случаев соотношение « \gg », используемое в составном контуре, дает вполне приемлемые результаты. Так как в переходной области F близка к

единице, то отсюда следует, что область применимости статистического контура должна быть относительно невелика.

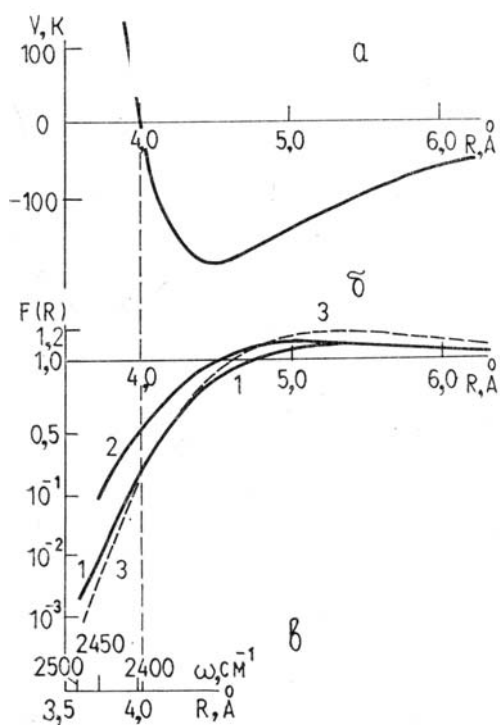


Рис. 4. а) Потенциал ММВ для $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ $V_{LJ}(R)$, $4\epsilon/k = 760^\circ\text{K}$, $\sigma = 4,0 \text{ \AA}$. б) Функция $F(R)$ для нескольких потенциалов V_{LJ} : 1 — $4\epsilon/k = 760^\circ\text{K}$, $\sigma = 4 \text{ \AA}$; 2 — $4\epsilon/k = 760^\circ\text{K}$, $\sigma = 3,8 \text{ \AA}$; 3 — $4\epsilon/k = 860^\circ\text{K}$, $\sigma = 4 \text{ \AA}$. в) Связь шкалы расстояний R и частот ω (см. (20)) для полосы 4,3 мкм, моделируемой одной линией

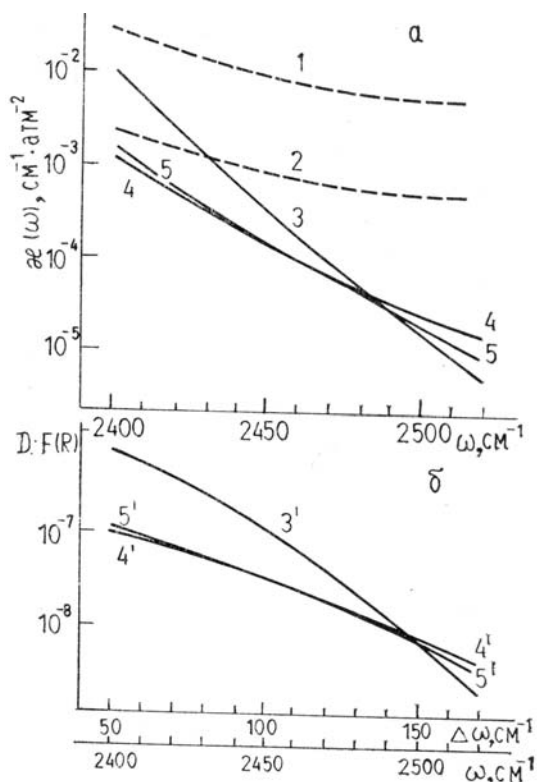


Рис. 5. Влияние классического потенциала ММВ на спектральный ход коэффициента поглощения, расчет по (18): а — коэффициент поглощения: 1 — $\text{CO}_2\text{-CO}_2$, $F = 1$; 2 — $\text{CO}_2\text{-N}_2$, $\text{CO}_2\text{-Ar}$, $F = 1$; 3 — $\text{CO}_2\text{-CO}_2$, 4 — $\text{CO}_2\text{-N}_2$, 5 — $\text{CO}_2\text{-Ar}$; б — зависимость величины $D \cdot F$ из (19) от смещенной частоты: 3' — $\text{CO}_2\text{-CO}_2$, 4' — $\text{CO}_2\text{-N}_2$, 5' — $\text{CO}_2\text{-Ar}$

Все, сказанное выше относительно $F(R)$, справедливо, пока выполняется соотношение (20) при фиксированных a , C , являющееся аппроксимацией разности квантовых энергий взаимодействия молекул. Трудно ожидать, чтобы одна такая аппроксимация была адекватной в достаточно большом диапазоне расстояний и соответственно смещенных частот. Кроме того, кривая разности энергий не обязательно является гладкой, а может иметь особенности типа «катастроф» [2]. Учет таких особенностей может быть существенным для объяснения температурного поведения $\kappa(\omega, T)$. Рассмотрение $\kappa(\omega)$ в большом диапазоне частот — внутри полосы и за ее пределами позволяет выделить области $\Delta\omega$, относящиеся к разным аппроксимациям (20). Они выделяются и из физических соображений. Это «близкие крылья» ($\Delta\omega \gtrsim 10\gamma$), «далекие» ($\Delta\omega \gtrsim 100\gamma$) и «очень далекие» крылья ($\Delta\omega \gtrsim 1000\gamma$).

В «далеких» крыльях, как правило, идентифицируются участки, где определяющей для $\kappa(\omega)$ является одна аппроксимация (20). В этом случае a , C , D находятся по МНК. Что касается микрозон полос, где $\kappa(\omega)$ на данной частоте ω содержит, вообще говоря, сравнимые вклады от лоренцевских или «близких» крыльев ближайших линий и от «близких» и «далеких» крыльев линий, более удаленных, задача нахождения a , C для «близких» крыльев существенно усложняется и пока решается простым подбором.

Как видно из приведенных соображений, выражение для контура (18), полученное в теории крыльев спектральных линий, в принципе дает возможность описать перечисленные в разделе 1 закономерности. Рассмотрим реализацию этих возможностей для полосы 4,3 мкм CO_2 . Здесь будут излагаться результаты, полученные с составным контуром. Обобщенный контур дает во многом аналогичные результаты, см. [45].

Рассмотрим сначала область за кантом полосы. Рис. 5 [47] показывает для этой области ведущую роль $F(R)$ в определении спектрального хода $\kappa(\omega)$ и относительного влияния различных уширяющих газов. Характерные пересечения кривых, относящихся к разным газовым смесям, заложены в поведении $F(R)$, рис. 5,б. Здесь и далее параметры потенциала $V(R) \equiv V_{LJ}(R)$ берутся из термо-

динамических измерений. Наиболее богатый набор уширяющих газов при нормальной температуре был использован в [10]. На рис. 6 приведены эти измерения вместе с рассчитанными по (18) $\kappa(\omega)$.

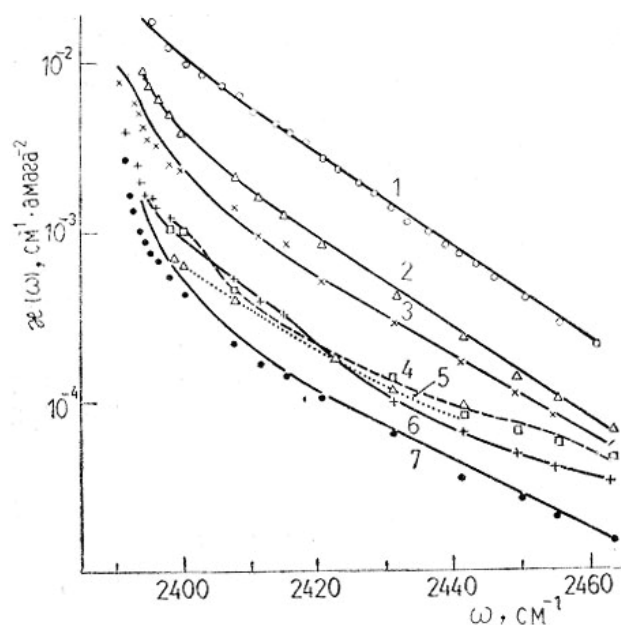


Рис. 6. Спектральный ход коэффициента поглощения за кантом полосы 4,3 мкм. Точки — эксперимент [10, 9]; кривые — расчет по (18); 1 — $\text{CO}_2\text{-CO}_2$; 2 — $\text{CO}_2\text{-Xe}$; 3 — $\text{CO}_2\text{-Ar}$; 4 — $\text{CO}_2\text{-H}_2$; 5 — $\text{CO}_2\text{-D}_2$; 6 — $\text{CO}_2\text{-Ne}$; 7 — $\text{CO}_2\text{-He}$

Измерения температурной зависимости $\kappa_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(\omega, T)$ за кантом [15] были впервые объяснены в [48] (см. также [47]) на основе теории крыльев линий путем учета зависимости $V(R, T)$ от температуры. Экспериментальные данные [19, 20] позволили уточнить характеристики кривых $\Delta\omega(R)$ (20). Эксперимент и расчет по (18) спектрального хода $\kappa_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ и $\kappa_{\text{CO}_2\text{-N}_2}$ для разных температур за кантом полосы приведены на рис. 7.

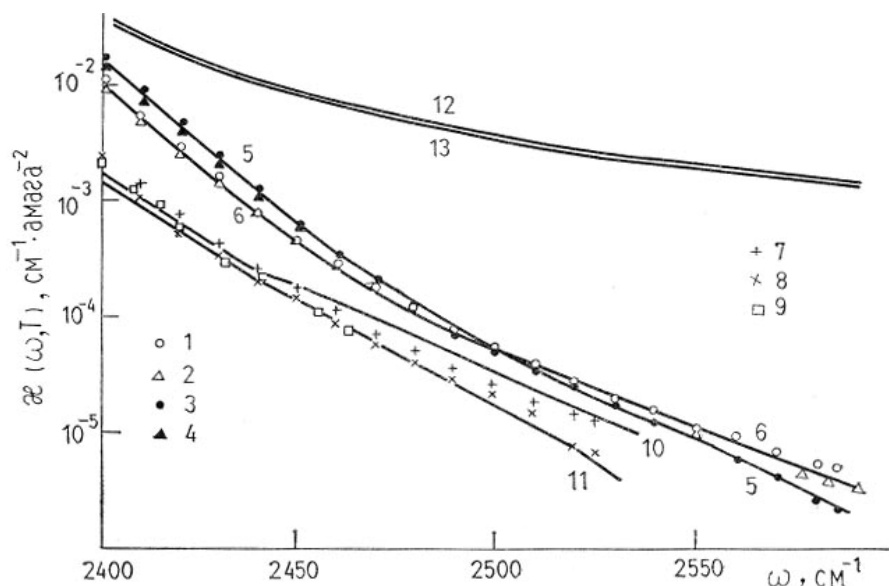


Рис. 7. Коэффициент поглощения CO_2 в крыле полосы 4,3 мкм $\text{CO}_2\text{-CO}_2$. Эксперимент: 1 — [19], $T = 296^\circ\text{K}$; 2 — [18], $T = 296^\circ\text{K}$; 3 — [19], $T = 193^\circ\text{K}$; 4 — [15], $T = 213^\circ\text{K}$. Расчет: 5 — $T = 193^\circ\text{K}$, 6 — $T = 296^\circ\text{K}$. $\text{CO}_2\text{-N}_2$. Эксперимент: 7 — [20], $T = 296^\circ\text{K}$; 8 — [20], $T = 193^\circ\text{K}$; 9 — [8, 9], $T = 294^\circ\text{K}$. Расчет: 10 — $T = 300^\circ\text{K}$, 11 — $T = 210^\circ\text{K}$. Расчет с дисперсионным контуром: 12 — $\text{CO}_2\text{-CO}_2$, $\text{CO}_2\text{-N}_2$, $T = 296^\circ\text{K}$; 13 — $\text{CO}_2\text{-CO}_2$, $\text{CO}_2\text{-N}_2$, $T = 210^\circ\text{K}$

Перейдем к частотам в непосредственной близости от канта и в пределах полосы. Прежде всего, отметим различную относительную роль далеких крыльев за пределами полосы, где они являются определяющими, и внутри нее, где они играют роль равномерного фона, на который накладывается

поглощение ближайших линий, см. рис. 8. Учет близких крыльев в контуре позволяет описать поглощение в микроокнах для разных поглощающих смесей при нормальной температуре, см., например, [2, 46]. Рис. 9 показывает отклонения от лоренцевского контура в микроокнах полосы для $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ и $\text{CO}_2\text{-N}_2$ при разных температурах. Контур отдельной линии, с которым проводились расчеты, разбивается на части, отличающиеся друг от друга функционально и физически. Интересно отметить, что наилучший эмпирический контур [19, 20] имеет подобное же разбиение, см. рис. 10.

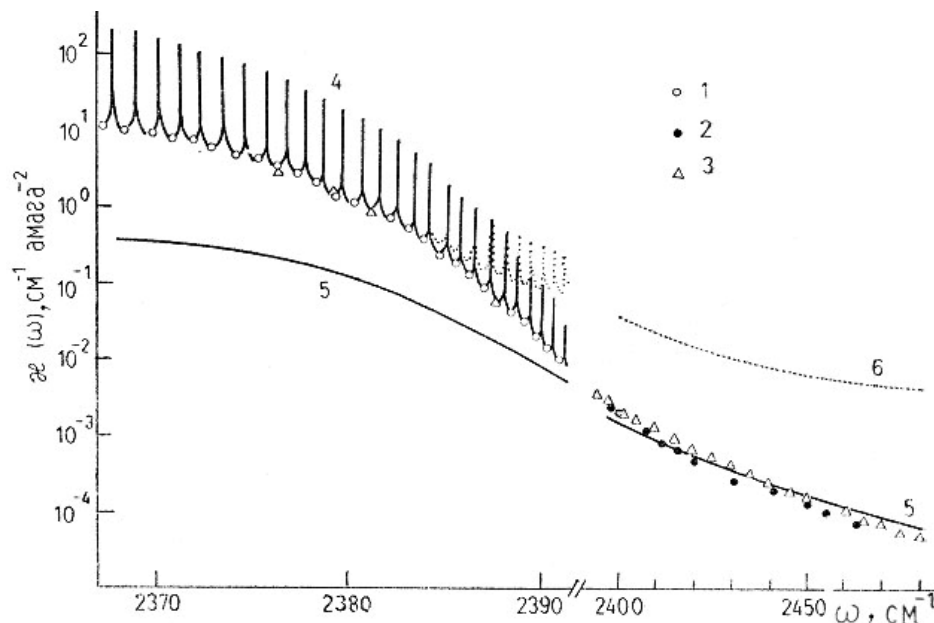


Рис. 8. Коэффициент поглощения $\text{CO}_2\text{-N}_2$ в области полосы 4,3 мкм, $T = 296^\circ\text{K}$. Эксперимент: 1 — [13], 2 — [10], 3 — [20]; расчет: 4 — $k(\omega)$, составной контур, 5 — $k(\omega)$, вклад далеких крыльев; 6 — $k(\omega)$, дисперсионный контур

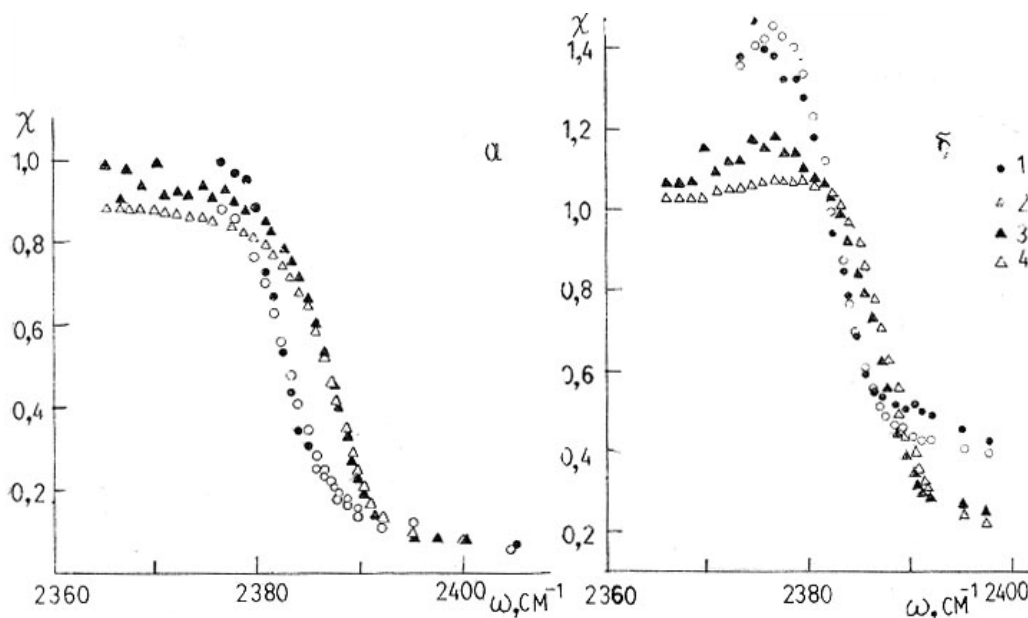


Рис. 9. Температурные вариации отклонений от дисперсионного контура в области полосы 4,3 мкм: а — $\text{CO}_2\text{-N}_2$, б — $\text{CO}_2\text{-CO}_2$. $T = 193\text{ K}$ (1 — эксперимент [22], 2 — расчет); $T = 296^\circ\text{K}$ (3 — эксперимент [22], 4 — расчет)

Таким образом, практически все экспериментальные данные в области полосы 4,3 мкм CO_2 получают объяснение.

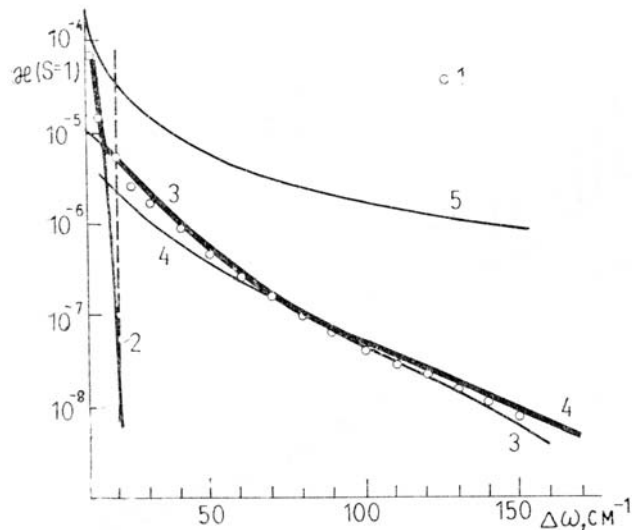


Рис. 10. Контур отдельной линии (утолщенная линия) для $\text{CO}_2\text{-N}_2$, $T = 296^\circ\text{K}$. 1 — контур из [20], $\gamma = 0,07 \text{ см}^{-1}$; 2, 3, 4 — отдельные части составного контура с $a = 5, 14, 12$ соответственно; 5 — дисперсионный контур

Заключение

Изложенный выше материал позволяет высказать следующие соображения. Из всех теоретических подходов теория крыльев линий является наиболее готовой к практическим применениям. Причиной этого является, с одной стороны, то, что выражение для контура в крыле оказывается ненамного более сложным для расчета, чем лоренцевский контур, отвечающий противоположной асимптотике. С другой стороны, схема оказывается тем не менее достаточно богатой по физическому содержанию, чтобы включать в себя разные экспериментальные ситуации. Главное же, конечно, заключается в том, что в ней, по-видимому, удалось выделить существенный физический фактор, определяющий поглощение в крыле. Так как про решающую роль учета ММВ в крыльях линий сейчас говорят практически все, подчеркнем, что, как нам кажется, наиболее важен его учет при построении матрицы плотности. Разумеется, теория крыльев линий, как и другие подходы, имеет свои аспекты, требующие дальнейших исследований. Существование различных концепций одного физического явления свидетельствует о его сложности, и границы их применимости, уже начинают проясняться.

1. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. — Новосибирск: Наука, 1977. — 141 с.
2. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. — Новосибирск: Наука, 1986. — 215 с.
3. Творогов С.Д. — Оптика атмосферы, 1988, т. 1, № 1, с. 13.
4. Winters В.Н., Silverman S., Benedict W.S. — J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1964, v. 4, N. 4, p. 527.
5. Benedict W.S., Herman R., Moore G.E., Silverman S. — Astrophys. J., 1962, v. 135, N. 1, p. 277.
6. Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R., Bartky C.E. — J. Opt. Soc. Amer., 1969, v. 59, N. 3, p. 267.
7. Москаленко Н.И., Зотов О.В. — Изв. АН СССР, ФАО, 1977, т. 13, № 5, с. 488—497.
8. Москаленко Н.И., Паржин С.Н. — В кн.: 6 Всесоюз. симпозиум по распространению лазерного излучения в атмосфере. — Томск: ИОА СО АН СССР, 1981, с. 110—113.
9. Саттаров Х., Тонков М.В. — Оптика и спектроскопия, 1983, т. 54, вып. 6, с. 944.
10. Докучаев А.Б., Павлов А.Ю., Тонков М.В. — Оптика и спектроскопия, 1985, т. 58, вып. 6, с. 1252.
11. Докучаев А.Б., Телегин Г.В., Тонков М.В., Фомин В.В., Фирсов К.М. — В кн.: 5 Всесоюз. симпозиум по распространению лазерного излучения в атмосфере. Ч. 3. — Томск: ИОА СО АН СССР, 1979, с. 157—161.
12. Докучаев А.В., Тонков М.В. — Оптика и спектроскопия, 1980, т. 48, вып. 4, с. 738.
13. Bulanin M.O., Dokuchaev A.V., Tonkov M.V., Filippov N.N. — J. Quant Spectrosc. Radiat Transfer, 1984, v. 31, N. 6, p. 521.
14. Кузнецова Э.С., Осипов В.П., Подкладенко М.В. — Оптика и спектроскопия, 1975, т. 38, вып. 1, с. 36.
15. Буланин М.О., Булычев В.П., Гранский П.В., Коузов А.П., Тонков М.В. — В кн.: Проблемы физики атмосферы. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1976, вып. 13, с. 14—34.

16. Москаленко Н.И., Зотов О.В., Макаров В.С., Якупова Ф.С., Паржин С.Н. — Вкн.: 6 Всес. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. — Томск: ИОА СО АН СССР, 1973, с. 115—119.
17. Москаленко Н.И., Мирумянц С.О. — В кн.: Всес. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения. — Томск: ИОА СО АН СССР, 1972, с. 67—69.
18. Адикс Т.Г., Гальцев А.П. — Изв. АН СССР, ФАО, 1984, т. 20, № 7, с. 653.
19. Le Douceri R., Cousin C., Boulet C., Henry A. — Appl. Optics, 1985, v. 24, N. 6, p. 897.
20. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C., Henry A. — Appl. Optics, 1985, v. 24, N. 22, p. 3899.
21. Cousin C., Le Doucen R., Houdeau J.R., Boulet C., Henry A. — Appl. Optics, 1986, v. 25, N. 14, p. 2434.
22. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C., Henry A., Robert D. — J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1986, v. 36, № 6, p. 521.
23. Menout V., Le Doucen R., Boulet C. — Appl. Optics, 1987, v. 26, N. 3, p. 554.
24. Susskind J., Searl J.E. — J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1977, v. 18, N. 6, p. 581.
25. Kaplan D.L., Chahine M.T., Susskind J., Searl J.E. — Appl. Optics, 1977, v. 16, N. 2, p. 322.
26. Susskind J., Searl J.E. — J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1978, v. 19, N. 2, p. 195.
27. Haught K.M., Cordray D.M. — Appl. Optics, 1978, v. 17, N. 17, p. 2668.
28. Bernstein L.S., Robertson D.C., Conant J.A., Sandford B.P. — Appl. Optics, 1979, v. 18, N. 14, p. 2454.
29. Roney P.L., Findlay F.D., Blauchard A., Caim M.W.P., Nicholls R.W. — Opt Lett., 1981, v. 6, N. 3, p. 151.
30. Cann M.W., Nicholls R.W., Roney P.L., Blauchard A., Findlay F.D. — Appl. Optics, 1985, v. 24, N. 9, p. 1374.
31. Burch D.E. — Semi-Annual Technical Report ARCRL. Publication U-4784, 1970.
32. Гальцев А.П., Осипов В.М., Шереметьева Т.А. — Изв. АН СССР ФАО, 1973, т. 9, № 11, с. 1195.
33. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. — Новосибирск: Наука, 1984. — 167 с.
34. Zwanzig R. — Phys. Rev., 1961, v. 124, N. 4, p. 983.
35. Fano U. — Phys. Rev., 1963, v. 131, N. 1, p. 259.
36. Royer A. — Phys. Rev., 1972, v. 6A, N. 5, p. 1741.
37. Royer A. — Phys. Rev., 1973, v. 7A, p. 1078.
38. Van Vleck J.H., Margenau H. — Phys. Rev., 1949, v. 76, N. 8, p. 1211.
39. Birnbaum G. — J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1979, v. 21 N 6, p. 597.
40. Armstrong R.L. — J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1982, v. 28, N 4, p. 297.
41. Гальцев А.П. — Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, вып. 2, с. 309.
42. Гальцев А.П., Цуканов В.В. — Оптика и спектроскопия, 1979, т. 46, вып. 3, с. 467.
43. Гальцев А.П., Цуканов В.В. — Оптика и спектроскопия, 1983, т. 55, вып. 2, с. 273.
44. Телегин Г.В., Фомин В.В. О возможности аналитической аппроксимации формы линии в колебательно-вращательных спектрах молекул — Томск, 1979. — 53 с. (Препринт №26/ИОА СО АН СССР).
45. Фомин В.В. Молекулярное поглощение в инфракрасных окнах прозрачности. — Новосибирск: Наука, 1986. — 234 с.
46. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. — Изв. вузов СССР, Физика, 1982, № 5, с. 54.
47. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. — В сб.: Спектроскопия атмосферных газов. Новосибирск: Наука, 1982, с. 4—16.
48. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. — Изв. вузов СССР, Физика, 1980, № 10, с. 106.

Институт оптики атмосферы
СО АН СССР, Томск

Поступила в редакцию
16 марта 1988 г.

L.I. Nesmelova, O.B. Rodimova, S.D. Tvorogov. **Absorption Spectra in the 4.3 μm Band Wing of CO₂.**

Theoretical and experimental studies pertaining to the problem of spectral absorption in the high-frequency wing of the 4.3 μm CO₂-band are reviewed. Observed data for wing absorption as reported by different authors are examined from the standpoint of the typical features involved. Empirical formulae for absorption coefficient are cited and their applicability limits are discussed. A brief account of theoretical absorption models for spectral line wings is given. The adequacy of the model calculations as to complete description of the absorption behaviour in the line wings is analysed. It is shown that the spectral line wing theory appears to have the widest validity range, often providing the first and, in some cases, the only theoretical treatment available so far.