

С.Д. Творогов

АТМОСФЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИНСТИТУТЕ ОПТИКИ АТМОСФЕРЫ СО РАН – 30 ЛЕТ СТАНОВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ

Институт оптики атмосферы, г. Томск

Поступила в редакцию 25.08.99 г.

Представлены основные физические аспекты научной программы отделения спектроскопии Института оптики атмосферы СО РАН.

Основатель спектроскопической школы Института оптики атмосферы СО РАН академик Владимир Евсеевич Зуев, придя из классической молекулярной спектроскопии (тема его кандидатской диссертации (1954 г.) – межмолекулярное взаимодействие в системе хинон – фенол), уже в 50-е гг. (еще до открытия в 1969 г. института) сделал несколько интересных работ по атмосферной спектроскопии [1, 2]. Он снял ряд непростых вопросов, возникающих при адаптации данных лабораторных измерений функции поглощения к специфичным атмосферным условиям. Критический анализ моделей полос поглощения показал ошибочность аргументации популярного тогда «закона квадратного корня» как возможной аппроксимации интегрального по спектру поглощения. Был строго обоснован почти эвристический прием описания функции поглощения неоднородной среды введением средневзвешенного давления. Но главный методический итог выполненной под руководством Владимира Евсеевича правительственной темы (Измерение интегральной прозрачности приземного слоя атмосферы для оценки эффективности работы тепловых генераторов) – четкое понимание того, что подобные, только эмпирические, сведения имеют слишком ограниченную конкретную сферу применения, и настоятельно необходимо то, что затем было названо «комплексным подходом к задаче о распространении видимого и инфракрасного излучения в реальной атмосфере».

Значимым элементом такого подхода стало широчайшее внедрение методов, идей, результатов классической молекулярной спектроскопии в спектроскопию атмосферную; даже не столько применение, сколько интенсивное занятие ими. И очень существенно то, что высокий профессиональный уровень в области именно классической спектроскопии (и теория, и эксперимент) стал неотъемлемой частью реализации этой программы. Не обсуждая пока соответствующие примеры, приведем, как некое отступление, одну иллюстрацию на эту тему.

Традиционно начиная с 30-х гг. Томск, после приезда сюда Наталии Александровны Прилежаевой, называли, и совершенно справедливо, центром сибирской спектроскопии. Однако в 60-е гг., из-за разных субъективных и объективных причин (энергично развивалась наука в Новосибирске, Красноярске, Сибирское отделение АН, естествен-

но, оказалось «центром притяжения» талантливой молодежи, и т.п.) лидирующая роль Томска оказалась, по меньшей мере, под вопросом. Например, на спектроскопической конференции, что проходила на борту теплохода, плывущего по Енисею, участвовало всего трое (!) томичей без единого (!) доклада. Теперешние спектроскописты вряд ли смогут представить подобную ситуацию: Институт оптики атмосферы – бессменный организатор регулярных международных симпозиумов, школ и конференций с разнообразной программой, широким спектром российских и зарубежных коллег и уже прочно устоявшейся репутацией. Более десятка докторских диссертаций, солидное число изданных монографий (назовем среди них [3–22]), многочисленные постоянно публикуемые статьи и доклады, конструктивное участие в международном научном сотрудничестве, регулярные защиты кандидатских диссертаций – достаточно явные свидетельства стабильности спектроскопического направления института. Добавим к этому высокий рейтинг докторских советов – защиты диссертаций коллегам из Москвы, Санкт-Петербурга, Минска, Новосибирска и других признанных спектроскопических центров давно стали событиями, совершенно обыденными.

Другое необходимое отступление – небольшой экскурс в историю атмосферной спектроскопии; мы обозначим тот фон, на котором надо рассматривать конкретные результаты.

Специфику атмосферной спектроскопии регламентирует надобность иметь дело с интегральными по спектру потоками видимого и инфракрасного излучения в атмосфере со всеми ее термодинамическими и метеорологическими реалиями; подобные характеристики входят в радиационный блок климатических моделей, фигурируют в геофизических приложениях атмосферной оптики, являются исходной информацией при пассивном зондировании атмосферы (например, по уходящему излучению) и т.д. Фактически речь идет о величинах типа

$$\int d\omega K(\omega, \mathbf{r}) \exp\left(-\int dl \kappa(\omega, \mathbf{r})\right), \quad (1)$$

где κ – спектральный (для частоты ω) коэффициент молекулярного поглощения света в точке \mathbf{r} , и появление \mathbf{r} оче-

видно – ведь k зависит от давления, температуры T и концентрации поглощающего газа, а последние, в общем случае, меняются от точки к точке. Далее, K связано либо с функцией Планка (в задачах, где фигурирует собственное излучение среды), или же играет роль аппаратной функции; возможна, разумеется, и комбинация обоих факторов. Наконец, $\int dl(\dots)$ – интеграл по траектории рассматриваемого луча геометрической оптики. С (1) часто ассоциируется функция поглощения

$$A(x) = \frac{1}{\Delta\omega} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \{1 - \exp[-x \kappa(\omega)]\} d\omega, \quad \Delta\omega = \omega_2 - \omega_1 \quad (2)$$

однородной среды толщиной x .

Главная особенность (1) и (2) – $\int d\omega(\dots)$: следствие радиационного переноса – изменение температуры среды обусловлено всем спектром. Следующая проблема – перекрывание полос, когда

$$\kappa(\omega) = \sum \kappa_j(\omega) \quad (3)$$

с суммированием по всем газам, поглощающим свет частоты ω . Совершенно очевидно, что если будут известны $A_j - (2)$ для $\kappa = \kappa_j$, то (2) при (3) нельзя вычислить сразу же через A_j . Столь же ясно, что информация относительно (2) для всех точек неоднородной трассы не позволит сконструировать (1) – $\int d\omega$ и $\int dl$ не перестановочны. Конечно же, функция K принесет дополнительные трудности; тем более, что в решении уравнения переноса излучения (1) попадает под знак $\int dr$. В «докомпьютерную» эпоху господствовал подход, апеллирующий к эмпирической информации относительно (2) в сочетании с приближенными, и очень остроумными, приемами (модели полос поглощения, редукция к задаче для однородной среды введением средневзвешенного давления и пр.) последующего перехода к (1). Привлечение компьютеров, казалось бы, полностью снимало все проблемы, ведь, в сущности, речь идет «просто» об интегралах, и перспектива вычислить (1) непосредственно через характеристики спектральных линий (процедура line-by-line) выглядит совершенно бесспорной. Появились банки информации о линиях атмосферных газов*, методики вычисления (1) в контексте совместного учета аэрозольной компоненты атмосферы и ее турбулентности и т.п. Этому способствовало становление новых задач, связанных с распространением в атмосфере почти монохроматического лазерного излучения большой интенсивности [23, 24].

*В ИОА одной из первых была создана «Автоматизированная информационная система по параметрам спектральных линий поглощения атмосферных газов». Надо упомянуть и «Оптическую модель молекулярной атмосферы»: для лазерных длин волн и климатических вариантов атмосферы коэффициенты поглощения представлены как функции высоты.

Однако довольно скоро стали вырисовываться некие, и порой неожиданные, проблемы. Как выяснилось, гигантское число спектральных линий создает трудности отнюдь не только технические. Попытки их преодолеть привели к почти парадоксальной ситуации: группы, занятые соответствующими расчетами, вынуждены сравнивать между собой конечные (и якобы точные) цифры, констатируя различия, и часто значительные. (Физическую задачу фактически заменила компьютерная игра). По той же причине радиационные блоки климатических моделей оказываются столь громоздкими, что становится сомнительной сама их прагматическая значимость. Отметим, кстати, что радиальное сокращение радиационных блоков, при сохранении необходимой точности, – одна из главных задач теперешней атмосферной оптики.

Есть еще одно, и довольно тонкое, обстоятельство. Задача относительно k сопровождается многочисленными приближениями и допущениями, изобилует солидным числом эмпирических констант; однако из-за $\int d\omega$ столь

подробные детали структуры k в конечном счете не необходимы. Иными словами, сначала ценой неких приближений получаем явно лишнюю информацию, а затем, серией новых приближений, вынуждены от нее избавляться (!?). Конечно же обращение к акциям типа «кинетические уравнения» выглядит просто необходимым.

Наконец, выяснилось, что при «прямолинейном» счете с почти вынужденными упрощениями по поводу контура спектральных линий остаются «за кадром» существенные физические обстоятельства, связанные с «окнами прозрачности» – областями частот, где величину k определяет периферия контура. А именно эти спектральные интервалы оказываются определяющими для радиационного баланса Земли как планеты. Все эти обстоятельства – причина своего рода ренессанса прежних идей по поводу (1), (2); разумеется, с привлечением тех новых возможностей, которые предоставляют современные компьютеры. Один пример на эту тему, именуемый «ряды экспонент», будет разобран в дальнейшем.

Обратимся теперь к краткой характеристике элементов весьма масштабной программы исследований по классической молекулярной спектроскопии. Она, с самого начала становления спектроскопии в институте, рассматривалась отнюдь не как «поставщик» чисел для задач атмосферной оптики, а как предпосылка нового уровня их решения. Причинная цепочка (чтобы ответить на вопрос «А» надо прежде найти ответ на вопрос «Б», и т.д.) заставила основательно углубиться в принципиальные аспекты спектроскопии. Саму программу, реализация которой растянулась на годы, составляют детальнейшие исследования спектров атмосферных газов (Ю.С. Макушкин, Вл.Г. Тютюрев, Л.Н. Сеница, О.Н. Улеников, В.И. Перевалов, В.И. Стариков, А.Д. Быков и др. – теперешние и прежние сотрудники института), их нелинейной спектроскопии (Ю.Н. Пономарев, В.П. Лопасов, В.П. Кочанов и др.), контура линий (М.Р. Черкасов, В.В. Фомин, Л.И. Несмелова, О.Б. Родимова, С.Д. Творогов и др.). Мы ограничимся сугубо иллюстративным экскурсом по соответствующим результатам.

Существеннейшее место в тематике занимает изучение высоковозбужденных колебательно-вращательных спектров «легких» молекул (H_2O в первую очередь, HDO ,

H_2S , H_2 и т.п.). Проблема сама по себе интереснейшая: это и поиск многочисленных нелинейных резонансов, и исследование последствий интерференции квантовых состояний, и очень неясный вопрос о квантовом аналоге хаоса классических нелинейных систем, и т.д. Специфика предмета – слабые интенсивности линий и малое расстояние между ними – заставляет привлекать весьма изощренную экспериментальную технику. В институте она представлена методами лазерной спектроскопии, оптико-акустической спектроскопии, внутривибрационной лазерной спектроскопии (последние применяются и для изучения нелинейных спектроскопических эффектов), лазерной спектроскопии флуоресценции и комбинационного рассеяния. Прагматический итог – тысячи новых линий и десятки полос, зарегистрированные в области $800\text{--}16000\text{ см}^{-1}$ (разрешение $10^{-2} - 10^{-4}\text{ см}^{-1}$, чувствительность по величине $\kappa 10^{-7} - 10^{-9}\text{ см}^{-1}$).

Здесь, в качестве небольшого отступления, непременно надо вернуться ко времени зарождения экспериментальной лазерной спектроскопии в институте. Очень скоро было понято, что специфика проблем атмосферной оптики настоятельно диктует необходимость создавать адекватные лазерные системы. И ради этого пришлось углубляться в физику самих лазеров, изучать соответствующие процессы, изобретать весьма изощренные экспериментальные трюки. Как итог – лазеры на рубине и стекле с неодимом, с рекордными для тогдашнего времени малой длительностью импульса, возможностью перестройки частоты и т.п. (Интересно отметить, что во время экспериментов было зафиксировано превышение в несколько раз интенсивности антистоксовой волны над стоксовой; факт, тогда казавшийся невероятным, но, к сожалению, далее оставленный).

Естественным продолжением оказался лазер на александрите, уникальный по совокупности параметров. Позднее в состав отделения спектроскопии вошло лазерное направление, ориентированное на создание лазеров на парах металлов; они нашли очень широкое применение в атмосферно-оптических работах. Примечательный пример на тему – создание лазерной системы, селективно настроенной на регистрацию радиоактивных изотопов йода. В основе ее – Cu -лазер: внутри его желтой и зеленой линий расположены полосы поглощения радионуклидов йода. Практическая значимость подобной системы очевидна из-за необходимости контролировать газовые шлейфы радиохимических производств.

Вернемся к вопросу о высоковозбужденных состояниях. Конечно же, подобная тематика – совершенно естественное продолжение спектроскопии «нижних» состояний. Специфика переходов между состояниями высоковозбужденными предоставляет отличную возможность понять непростые тонкости внутримолекулярных взаимодействий. Характернейший пример на тему – доказательство существования локального резонанса для высоковозбужденных состояний в спектре H_2O (HEL – highly excited local). В известной степени он случаен, ибо связывает высоковозбужденные колебательные состояния (с большими изменениями колебательных квантовых чисел), принадлежащие разным резонансным полиадам; с ним сопряжен сильный центробежный эффект, проявляющийся при возбуждении изгибного колебания большой амплитуды.

Еще один пример – сдвиг центра линии давлением буферного газа. Трудности его расчета порождены тем, что сдвиг – разность почти одинаковых величин (кстати, полуширина линии – их сумма), и порой вычисления не предсказывают даже его знак. Значимыми поэтому становятся такие тонкости, как разница молекулярных парамет-

ров верхнего и нижнего состояний, искривление траектории центров масс молекул при их соударении, переоценка (в сравнении с анализом полуширины) вкладов различных членов из кулоновской энергии межмолекулярного взаимодействия.

Конечно же, сдвиг центра линии – задача, где переплетаются тонкости степеней свободы – внутримолекулярных и межмолекулярных. Очень характерной тому иллюстрацией оказалась экспериментально выясненная нелинейная зависимость сдвига (для линий в спектре H_2O и других молекул) от давления при «линейной» полуширине. Достаточно интересна и доказанная связь между сдвигом центра линии и дальнейшей периферией ее контура.

Обсуждаемые аспекты хорошо дополняют экспериментальные результаты по нелинейной спектроскопии атмосферных газов. Очень показательны измерения, демонстрирующие, как исчезает эффект насыщения по мере роста смещенной частоты при последующем появлении (уже в из-за иных физических причин) зависимости коэффициента поглощения от интенсивности лазерного излучения в аномально далеком (сотни полуширин) крыле линии. Столь же интересен факт влияния поляризации лазерного излучения на эффект насыщения: он и полевое сужение отчетливо фиксируются при линейной поляризации, однако того и другого попросту нет, когда поляризация круговая; закономерность эта до сих пор является не до конца понятой загадкой.

В этом же контексте отметим цикл работ, где изучалась область частот, переходная между доплеровским контуром линии и дисперсионным. Здесь тоже обнаружены свои тонкости; например, зависимость эффекта Дике от квантовых индексов линии.

«Чистая» теоретическая спектроскопия в тематике института представлена теорией эффективных гамильтонианов – своего рода физической альтернативой сугубо компьютерного решения квантовой проблемы изолированной молекулы. Напомним, что речь идет о колебательно-вращательных спектрах, когда электронная задача не решается (трудности ее остаются значительными даже для современных компьютеров), и незнание это компенсируется эмпирическими параметрами. Их буквально сотни, что и порождает очень специфичные проблемы.

Сам термин «эффективный гамильтониан» ассоциируется с унитарным преобразованием исходного колебательно-вращательного гамильтониана H изолированной молекулы к оператору $H' = \Omega H \Omega^{-1}$ с определенной процедурой (именуемой контактными преобразованиями) построения унитарного Ω , и она, конечно же, сориентирована на структуру H . Если, например, $H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots$ с невозмущенным H_0 и параметром возмущения λ , то

$$\Omega = \dots \exp i\lambda^2 S_2 \exp i\lambda S_1, [iS_1, H_0] = H_1 \text{ и т.д.}$$

Математическая техника супероператоров, компьютерные системы аналитических вычислений и другое – популярные здесь приемы. Конечно, собственные значения у H и H' одинаковы, а собственные функции могут быть вычислены после построения Ω . Разумеется, прагматический смысл всей этой акции в том, что H' должен быть проще H – унитарные преобразования приводят его к квазидиагональному виду. Далее, входящие в гамильтониан многочисленные параметры (о неизбежном их появлении мы уже говорили) имеют, с одной стороны, ясный физический смысл – они связаны с соответствующими внутримолеку-

лярными взаимодействиями – но, с другой стороны, вполне ожидаемая неоднозначность H' может привести к весьма несхожим цифрам (даже с разными знаками) в зависимости от способа или этапа конструирования Ω .

Один из главных результатов спектроскопистов института – принципиальное решение обсуждаемой проблемы, своего рода «теория теории возмущений», превращающая примитивную аппроксимацию в вполне физический метод.

Собственно, это и породило последующие приложения, и одно из них – система глобальной обработки спектров углекислого газа, когда появляется возможность восстановить весь спектр по измерениям только ограниченного числа достаточно сильных линий. (Кстати, именно они фиксируются наиболее надежно). Подобная спектроскопическая информация собрана и тщательно классифицирована для спектра озона. Роль углекислого газа и озона в атмосферных радиационных процессах известна столь хорошо, что, наверное, какие-либо комментарии по поводу значимости спектроскопии классической для атмосферной просто не нужны.

Добавочные, и существенные, проблемы привносят особенности «легких» молекул (с которыми, собственно, и приходится иметь дело в атмосферной спектроскопии) – сильное взаимодействие между колебаниями ядер и вращением молекулы как целого. Становится поэтому не эффективной, казалось бы, очевидная схема: «гармонический осциллятор плюс жесткий ротатор» – ведь за параметром возмущения λ стоит, помимо ангармонизма колебаний и нежесткости ротатора, именно взаимодействие колебательных и вращательных степеней свободы. Приходится, ориентируясь на физические аргументы, радикально менять нулевое приближение в теории возмущений, включая в него негармонический (т.е. без разложения по нормальным координатам) потенциал колебаний большой амплитуды, торсионно-вращательное взаимодействие и пр.

Проблематичной становится сходимость эффективного гамильтониана как ряда теории возмущений, и надо прибегать к приемам суммирования расходящихся рядов. Как это часто бывает, уяснение математической природы расходимости влечет за собой понимание физических аспектов задачи. Возможность значительно продвинуться в преодолении возникающих здесь трудностей предоставил метод производящих функций.

Другое фундаментальное направление в тематике института – спектроскопия межмолекулярных взаимодействий – то, что определяет контур спектральных линий. (Мы уже цитировали несколько результатов из этой сферы.)

Проблема контура, при достаточно общих предположениях, сводится к анализу выражения вида

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} dt \exp(i\omega t) Sp \rho MS^{-1} MS,$$

где t играет роль времени; $S(t)$ – оператор эволюции для двух взаимодействующих молекул; ρ – гиббсовская матрица плотности этой же системы; M – дипольный момент непосредственно поглощающей свет (частоты ω) молекулы. По своему физическому содержанию F – величина, пропорциональная вероятности поглощения кванта рассматриваемой квантовой системой – парой молекул.

Вообще говоря, $F(\omega)$ представляет собой форменный клубок проблем (решая одну из них, надобно помнить о

предстоящем решении других): вычисление $\int dt$, решение

уравнения Шредингера для сталкивающихся молекул (обычно речь идет о внутримолекулярных квантовых степенях свободы при классических центрах масс), входящее в Sp статистическое усреднение по параметрам соударения, конструирование регламентирующего динамику центров масс классического потенциала V межмолекулярного взаимодействия и, наконец, расчет матричных элементов фигурирующих под знаком Sp операторов. Любая конкретная теория контура – компромиссная комбинация приближений для каждой из перечисленных задач. Собственно, различия начинаются при анализе периферии контура, ибо для центра линии итогом, в сущности, любого подхода оказывается дисперсионный контур, с поправками, при надобности, на доплеровское уширение и, впрочем, весьма редкую, интерференцию квантовых состояний.

Предложенный нами вариант имеет исходным пунктом асимптотическую оценку $\int dt(\dots)$ по формальному

параметру «большая смещенная частота». Как выясняется, применим метод стационарной фазы, причем уравнение для стационарной точки имеет форму закона сохранения энергии при поглощении кванта парой взаимодействующих молекул. (Само по себе это существенно, ибо когда «математические правила игры» обретают ясный физический смысл, асимптотический метод применим, так сказать, «на грани фолла».) После этого радикально упрощается квантовая задача – она сводится лишь к вычислению собственных значений гамильтониана пары молекул, а практически – к расчету добавки из-за межмолекулярного взаимодействия к сумме энергий изолированных молекул. Локализуется и классическая задача – достаточно иметь дело с участком траектории в окрестности стационарной точки, и он может быть аппроксимирован прямой. Статистическое усреднение – теперь просто интегрирование с гиббсовской функцией распределения для V по параметрам этой прямой. По существу, все известные экспериментальные факты по поглощению и излучению света в крыльях линий и полос интерпретируются (и не только качественно, но, главное, количественно) в рамках такой схемы. И обязательно надо подчеркнуть, что конкретный анализ убеждает в ведущей роли классического потенциала межмолекулярного взаимодействия для событий на периферии контура.

Мы уже отметили, что сочетание тонких физических задач классической молекулярной спектроскопии и традиционных задач спектроскопии сугубо атмосферной составляет главную, и принципиальную, особенность научной программы института. Последствием такого комплексного подхода стали, в частности, оригинальные спектроскопические идеи в проблеме лазерного зондирования атмосферы, и несколько примеров призваны пояснить тему.

Помимо того, что был обеспечен надежной конкретной числовой информацией метод дифференциального поглощения при зондировании H_2O , O_3 и других газов, показано также, что ошибки (речь идет о зондировании паров воды на длине волны 694,38 нм рубинового лазера) из-за игнорирования такой спектроскопической тонкости, как сдвиг центра линии, достигают 10–12 % для высот более 10 км и превышают 30 % после высоты 20 км.

Спектроскопические тонкости обретают порой определяющее тактическое значение при решении обратной

задачи лазерного зондирования, и они же существенны, и весьма, когда «обращается» получаемая на спутниках информация об уходящем излучении. Добавим к этому возможности лазерной спектроскопии флуоресценции: детектирование радикала ОН и определение температуры по отношению двух сигналов флуоресценции; метод АСКР перспективен как прием значительного улучшения оценки концентрации примесных газов.

Столь же значимы спектроскопические результаты, когда проблемой становится выяснение «природы» какого-либо существенного геофизического феномена. Хорошей иллюстрацией будет вопрос о причине «избыточного» поглощения солнечного излучения в атмосфере, обязанного своим происхождением водяному пару. По этому поводу непременно надо добавить, что поиски ответа идут на «уровне гипотез».

Прежде всего отметим, что теория контура спектральной линии совершенно определенно утверждает невозможность трактовать это добавочное поглощение как спектроскопический континуум водяного пара, созданный крыльями далеких линий. При любых допустимых вариациях контура отклонения в меньшую сторону от атмосферных измерений, сопоставимых с чисто лабораторными, достигают порядков. Сопутствующий анализ данных о спектральной прозрачности аэрозольной компоненты атмосферы (большая дальность видимости, характер зависимости от влажности) привел к гипотезе о фрактальном рассеянии; тем более, что углеродные частицы – неперенный атрибут реальной атмосферы. Возникает интересная задача: уравнения Максвелла с граничными условиями на поверхности с фрактальной размерностью – здесь и возможны «ловушки для фотонов».

Другая обсуждаемая гипотеза навеяна итогами изучения высоковозбужденных состояний: очень слабые, но многочисленные и близко друг к другу расположенные линии способны создать континуум (точнее, квазиконтинуум), и именно он может оказаться ответственным за «избыточное» поглощение. Недавно появилось предположение о том, что причину эффекта надо искать во влиянии слабого электрического поля атмосферы на спектроскопические процессы. Совершенно очевидно, что во всех вариантах исходную позицию предопределяют результаты «чистой» спектроскопии.

Но наиболее убедительным свидетельством плодотворности сочетания классической и атмосферной спектроскопии оказалась проблема атмосферного окна прозрачности – интервала 8–12 м.

Сначала напомним давно и хорошо экспериментально изученные и непременно цитируемые спектроскопические свойства этого участка частот. Здесь существует опять-таки связанное с водяным паром неселективное по спектру (континуум (!)) поглощение света, и соответствующий коэффициент $\kappa = apP + bp^2$ с $a = a(\omega)$, $b = b(\omega)$, и p , P – парциальное давление водяного пара и общее давление. При этом $bp^2 \gg apP$, несмотря на $P \gg p$; $\partial\kappa/\partial T > 0$ для атмосферных температур. Несколькими парадоксальными методическими содержания проблемы сводится к тому, что все известные гипотезы о происхождении длинноволнового континуума – крылья вращательной полосы паров воды, димеры молекул воды, ионные кластеры, мелкий аэрозоль (существует даже попытка трактовать континуум как эффект квантовой оптики) – неразличимы по своим последствиям, когда рассматриваются только что перечисленные закономерности – все они одинаково непринужденно истолковы-

ваются (качественно, но с обычным привлечением числовых оценок) в рамках любой гипотезы. Однако геофизические последствия обсуждаемых предположений различаются, и очень значительно, что, несомненно, имеет существенное значение – ведь окно прозрачности играет одну из главных ролей в формировании радиационного баланса Земли как планеты.

Выход из создавшейся ситуации (и, казалось бы, тупиковой – ведь не решать же задачу через мировые константы !) на самом деле довольно очевиден – надобно пролонгировать выдвигаемые предположения на смежные области (излучение света, нелинейная оптика), где итоги их различаются уже радикально, и прямые эксперименты исчерпывающе разрешают проблему. Соответствующая программа была реализована в Институте оптики атмосферы.

Начнем с задачи о коэффициенте излучения χ , фигурирующем в уравнении переноса. В полуклассической электродинамике собственное излучение среды объявляется квантовыми флуктуациями равновесного дипольного момента, и флуктуационно-диссипационная теорема вместе с уравнениями Максвелла гласит, что необходимым и достаточным условием локального термодинамического равновесия (т.е. соотношения $\chi = B\kappa$ с функцией Планка B) будет отсутствие пространственной дисперсии у мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ . Однако цитируемая прежде теория контура совершенно определенно (причем, на математическом уровне строгости) утверждает существование такого эффекта в крыльях полос. (Здесь стоит напомнить, что в электродинамике обычно обсуждается пространственная дисперсия $\text{Re } \epsilon$). Физическая его причина кроется в общих квантовых и статистических закономерностях нерезонансного взаимодействия поля и молекулы – условие, совершенно отличное от часто анализируемых в спектроскопии резонансов. Естественным последствием оказывается нарушение локального термодинамического равновесия, и факт этот надежно подтвержден экспериментально.

Другой, аналогичный по значимости, аргумент представляется нелинейной спектроскопией. Уже подчеркивалась роль классического потенциала межмолекулярного взаимодействия в формировании периферии контура, и, по правилам квантовой механики, V есть среднее с r и кулоновской энергией по внутримолекулярным переменным. В сильном лазерном поле r зависит от его интенсивности J , и уже представленная причинная цепочка влечет за собой нелинейный эффект $\kappa = \kappa(J)$.

Примечательно то обстоятельство, что в нелинейной спектроскопии обычно исследуются резонансные процессы на почти обязательно изолированных линиях; здесь же условие «большая смещенная частота» непременно, как и «крыло полос», когда сумма большого числа линий срабатывает как усилитель слабого нерезонансного взаимодействия на квантовых переходах. Экспериментальные данные продемонстрировали изотопическую особенность эффекта: $\kappa(J)$ для H_2O и D_2O различен, но поглощение слабого поля обоими изотопами одинаково. Другой интересный момент – диаметрально противоположная зависимость времени от поля в резонансном и нерезонансном случаях.

Все перечисленные факты количественно интерпретируются в рамках теории контура линии, и это совершенно определенно свидетельствует о крыльях линий как о причине длинноволнового континуума. В сущности, очевидно, что остальные предположения по поводу его при-

роды не в состоянии разяснить (и даже качественно) эти дополнительные экспериментальные результаты.

Еще один пример в контексте программы «классическая и атмосферная спектроскопия» – экспериментально обнаруженная диффузная полоса поглощения паров воды в ультрафиолетовой части спектра (250–320 нм). Интересно то обстоятельство, что полоса эта должна дополнять «озонный щит» Земли от губительного для всего живого жесткого излучения Солнца. Однако до сих пор не ясно спектроскопическое происхождение такой полосы.

Вернемся теперь к прагматическим проблемам атмосферной спектроскопии, обозначенным во время обсуждения (1)–(3).

Уже упоминались вычислительные трудности расчета к, порождаемые колоссальным числом линий в спектрах атмосферных газов. Теория контура спектральных линий доказывает существование варианта их преодоления, апеллирующего к очень простой идее. Положим, что коэффициент поглощения написан как

$$k = \sum_{\alpha \in \Delta\omega(\omega)} \kappa_{\alpha}(\omega, \omega_{\alpha}) + \sum_{\alpha \notin \Delta\omega(\omega)} \kappa_{\alpha}(\omega, \omega_{\alpha}) \equiv \sigma(\omega) + \beta(\omega).$$

Здесь $\kappa_{\alpha}(\omega, \omega_{\alpha})$ – коэффициент поглощения линии с центром ω_{α} ; $\Delta\omega(\omega)$ – интервал около ω , в пределах которого контур оказывается дисперсионным. Как выясняется, образованная крыльями линий β – очень гладкая функция ω и T , так что полная информация о ней занимает весьма скромное место в компьютере; и к этому «фону» β надо добавить лишь несколько линий, образующих слагаемое σ .

Существенное место в спектроскопической программе института, в ее разделе «Атмосферная спектроскопия», занял метод «ряды экспонент». Математическая его суть в том, что «капризная» функция $k(\omega)$ в (2), представляющая собой «частокол» спектральных линий (с большим числом максимумов и минимумов), заменяется монотонной функ-

цией $s(g)$ так, что интеграл (2) совпадает с $\int_0^1 dg \exp(-s(g))$.

Появляется очевидная возможность привлечь подходящую квадратурную формулу с малым числом слагаемых и написать ряд экспонент

$$1 - F(x) = \sum_v c_v \exp(-x s(g_v))$$

с абсциссами g_v и ординатами c_v выбранной квадратурной формулы.

Начальная идея подобной перегруппировки образующих $k(\omega)$ линий была еще в 1936 г. высказана В.А. Амбарцумяном, и далее довольно долго развитие ее шло почти интуитивно. Заметной вехой оказалось понимание того, что формальная реализация должна быть связана с преобразованием Лапласа функции $F(x)$; но и после этого проблема обсуждалась на «физическом уровне строгости». Параллельно в математической литературе существовал сюжет «ряды Дирихле»; привлечение соответствующих результатов позволило создать куда более совершенный «математический климат» и, как следствие, увидеть новые потенциальные возможности «рядов экспонент».

В связи с этим надо отметить два обстоятельства. Во-первых, процедуру построения $s(g)$ непосредственно по банкам спектроскопической информации. Во-вторых, точные приемы решения тех задач, которые порождаются (1)–(3); и

уже в рамках их возникают эффективные приближенные методики. Прагматическая значимость их – в радикальном сокращении радиационного блока; есть примеры, демонстрирующие, что количество вычислений можно, сохраняя требуемую точность, сократить буквально на порядки.

В сущности, можно утверждать, что ряды экспонент – иллюстрация очень плодотворного соединения классической спектроскопии, достаточно рафинированной «чистой» математики и возможностей компьютера. И все элементы этого симбиоза одинаково необходимы для целостной картины. О роли математических результатов речь уже шла, реализация алгоритма построения $s(g)$ немыслима без компьютера; но главное в том, что рациональный учет именно физических особенностей контура линии и спектра (положения линий, распределения их интенсивностей) делает задачу реалистичной. И мы снова констатируем существенную значимость классической спектроскопии для атмосферной.

Ряды экспонент удачно гармонируют с идеей привлечь методы нелинейной динамики для качественного анализа нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих взаимоотношения термодинамических характеристик атмосферы и радиационных потоков в ней. Главное, что подобный анализ выделяет те характерные точки, для которых, собственно, и необходим подробный, и очень громоздкий, расчет с участием многомерных сложных моделей атмосферы. Очевиден и спектроскопический фактор – именно зависимость (1) от T определяет характер нелинейности уравнений со всеми вытекающими последствиями.

Итак, в статье представлены главные физические направления спектроскопической программы Института оптики атмосферы СО РАН. Избранный «гуманитарный» стиль изложения соответствует цели этой статьи в журнальном выпуске, посвященном 30-летию института – показать, что практическая «с нуля» возникла подлинная спектроскопическая школа со своим методическим подходом, совокупностью задач и фундаментальными результатами. Ключевым пунктом в характеристике этой школы было и есть трактовка атмосферной спектроскопии как неотъемлемой части классической молекулярной спектроскопии, твердое убеждение в том, что залогом успешного решения проблем спектроскопии атмосферной являются соответствующие им общие результаты спектроскопии классической. В сущности, это и есть реализация комплексного подхода – идеи, настойчиво пропагандируемой и проводимой в жизнь академиком Владимиром Евсевичем Зуевым.

1. Зуев В.Е. Прозрачность атмосферы для видимых и инфракрасных лучей. М.: Сов. радио, 1966. 316 с.
2. Зуев В.Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М.: Сов. радио, 1970. 496 с.
3. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 142 с.
4. Макушкин Ю.С., Тютчев Вл.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 240 с.
5. Антипов А.Б., Капитанов Б.А., Пономарев Ю.Н. и др. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
6. Лукьяненко С.Ф., Макогон М.М., Синица Л.Н. Внутривибрационная лазерная спектроскопия. Основы метода и применения. Новосибирск: Наука, 1985. 120 с.
7. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 159 с.
8. Величко Т.И., Галин В.Я., Макушкин Ю.С. и др. Аналитические вычисления на ЭВМ в молекулярной спектроскопии. Двухатомные молекулы. Новосибирск: Наука, 1986. 185 с.

9. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
10. Фомин В.В. Молекулярное поглощение в окнах прозрачности. Новосибирск: Наука, 1986. 262 с.
11. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия атмосферных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 120 с.
12. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 247 с.
13. Жилинский Б.И., Перевалов В.И., Тюттерев Вл.Г. Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск: Наука, 1987. 231 с.
14. Мицель А.А., Пономарев Ю.Н. Оптические модели молекулярной атмосферы. Новосибирск: Наука, 1988. 128 с.
15. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
16. Стариков В.И., Тюттерев Вл.Г. Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Изд-во СО РАН, 1997. 230 с.
17. Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
18. Пономарев Ю.Н., Агеев Б.Г., Зигрист М.В., Капитанов Б.А., Куртуа Д., Никифорова О.Ю., Тихомиров Б.А. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах. Томск: МГП «Раско», 1999. 204 с.
19. Пономарев Ю.Н. Глава в книге «Life and Earth Sciences». SPIE, 1997.
20. *High-Resolution Molecular Spectroscopy* / Под ред. Л.Н. Сеницы // SPIE. 1992. V. 1811.
21. *High-Resolution Molecular Spectroscopy* / Под ред. А.И. Надеждинского, Ю.Н. Пономарева, Л.Н. Сеницы // SPIE. V. 2205. 1994.
22. *High-Resolution Molecular Spectroscopy* / Под ред. Ю.Н. Пономарева, В.И. Перевалова // SPIE. 1997. V. 3090.
23. Зуев В.Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере. М.: Радио и связь, 1981. 288 с.
24. Зуев В.Е., Землянов А.А., Копытин Ю.Д. Нелинейная оптика атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 256 с.

S.D. Tvorogov. Atmospheric Spectroscopy at the Atmospheric Optics Institute of SB RAS – 30 Years of Formation and Development.

Main aspects of scientific program of the Spectroscopy Department of the AOI SB RAS are presented in the paper.