

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

**СПЕКТРАЛЬНЫЙ ОБМЕН И ПЕРИФЕРИЯ КОНТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ. КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР**

Обсуждается обретающая популярность идея о существеннейшей роли спектрального обмена в формировании периферии контура спектральных линий — участков, роль которых в приложениях атмосферной оптики значительна. Показано, что аргументы, приводимые различными авторами в качестве обоснования этой идеи, не могут быть признаны убедительными.

**§1. Предисловие**

Эффект, именуемый спектральным обменом или интерференцией квантовых состояний, хорошо известен в спектроскопии. Заметными вехами оказались [1, 2], с ними и с [3–14] связано становление теории, эксперимент — с [15–17]. Существенно, что изучалась резонансная ситуация: смещенная частота  $\Delta\omega \equiv |\omega - \omega_0| \ll \gamma$  — полуширины линий;  $\omega$  и  $\omega_0$  — частоты поля и квантового перехода (центра спектральной линии).

Сейчас же появились статьи [18–33], где этот эффект объявляется решающим фактором в формировании периферии ( $\Delta\omega \gg \gamma$ ) контура колебательно-вращательных линий газов, — по существу, происходит «кардинальный пересмотр вопроса». Критический анализ этой версии, выяснение ее методической слабости составит содержание данной статьи. Добавим, что в «резонансную эпоху» определенные тонкости задачи оказывались причиной заблуждений и кажущихся парадоксов — прекрасное обсуждение подобных примеров есть в [34–36].

Значимость проблемы предопределена той известной и заметной ролью, которую крылья линий и полос играют в атмосферной оптике и ее приложениях [37].

**§2. Термины, определения**

Здесь обсуждается «традиционный» вариант: коэффициент поглощения [1, 7, 8, 38–40]

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

Кавычки будут сняты в §8. Мы имеем в виду и то, что (1) — стандартнейшее решение также стандартнейшей задачи о вероятности однофотонных процессов.

В (1)  $M$  — дипольный момент «активной» (взаимодействующей с полем) молекулы с гамильтонианом  $H_0$  и матрицей плотности  $\rho$  ( $\operatorname{Sp}$  — шпур по ее переменным);  $(\dots)_{av}$  — должное усреднение по «буферным» молекулам и центрам масс;  $S$  — оператор эволюции ( $t$  — время) всей системы. Центр линии  $\omega_{nm} = ((H_0)_n - (H_0)_m)/\hbar$  с  $(H_0)_n$  — собственными значениями  $H_0$  для квантового индекса  $n$ . Из (1) следует, что

$$\chi(\omega) = \sum_{nm} \chi_{nm}(\Delta\omega_{nm}), \quad \Delta\omega_{nm} = \omega - \omega_{nm}, \quad (2)$$

и  $\chi_{nm}$  можно назвать «коэффициентом поглощения линии, возникшей при квантовом переходе  $m \rightarrow n$ ». Следует подчеркнуть, что «сумма по линиям» (2) существует независимо от того, значительна или нет интерференция, — последняя влияет только на вид  $\chi_{nm}$ .

С упрощениями (1) прекрасно справляются общие приемы [1] и метод полуклассического представления [3].

В [10] после вычисления  $\int_0^{\infty} dt(\dots)$  от операторных функций

$$\kappa(\omega) \sim -(1/\pi) \operatorname{Im} \operatorname{Sp} M (\omega - \hat{L}_0 - \hat{\Phi})^{-1} \rho M. \quad (3)$$

Символом  $\wedge$  отмечены супероператоры:  $y = \hat{F}x$  с обычными операторами  $x$  и  $y$  означает, что

$$y_{nm} = \sum_{n'm'} F_{nm, n'm'} x_{n'm'} \quad (4)$$

для их матричных элементов; числа  $F_{nm, n'm'}$  задают  $\hat{F}$ . В (3)  $\hat{L}_0 x = (1/\hbar)[H_0, x]$  и  $\hat{\Phi}$  — супероператор релаксации. Его явный вид довольно громоздкий (см. [1]), но общие моменты надо прокомментировать.

Если  $\hat{\Phi}$  диагонален ( $\Phi_{nm, n'm'} = \Phi_{nm} \delta_{nn'} \delta_{mm'}$ ), то обращение резольвенты из (3) тривиально: в (2)  $\kappa_{nm} = \tilde{S}_{nm} f_{nm}(\Delta\omega_{nm})$ , интенсивность линии  $\tilde{S}_{nm}$  зависит только от характеристик перехода  $m \rightarrow n$ , и в дисперсионном контуре  $f_{nm}$  роль полуширины и сдвига центра линии играют  $\operatorname{Re}\Phi_{nm}$  и  $\operatorname{Im}\Phi_{nm}$ . Ситуация радикально меняется, когда

$$\Phi_{nm, n'm'} \neq 0; \quad n, m \neq n', m'. \quad (5)$$

Отличия от  $f_{nm}$  появляются даже около  $\omega_{nm}$ ,  $\tilde{S}_{nm}$  заменяются их комбинацией (интерференция!) и исчезает прежняя «изоляция» друг от друга слагаемых (2). Поэтому (5) объявляется условием спектрального обмена, подчеркивающим квантовое происхождение последнего.

Другой существенный момент — зависимость  $\Phi_{nm, n'm'}$  от  $\omega$ . Поэтому  $f_{nm}$  — отнюдь не традиционный дисперсионный контур с постоянными полушириной и сдвигом центра; он становится таковым (его обозначение в последующем  $f_{nm}^{(d)}$ ) только около центра, где  $\omega \simeq \omega_{nm}$ .

В методе проекционного оператора [2] ( $\hat{P}$  в последующем)  $\kappa(\omega) \sim (1/\pi) \operatorname{Sp} M g$ , и  $g$  — формальное решение кинетического тождества. (Существует масса кинетических уравнений, полученных эвристическими приемами [3, 5, 12, 13, 42, 43], правда, применимы они, как правило, в резонансном случае).

$$-\rho M - i\omega g = (1/i) \hat{L}_0 g + \hat{\Gamma} g \quad (6)$$

с супероператором релаксации

$$\hat{\Gamma}(\omega) = - \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} (\hat{L}' (1 - \hat{P}) e^{-it(1-\hat{P})\hat{L}} (1 - \hat{P}) \hat{L}' \tilde{\rho})_{\text{av}} \quad (7)$$

$$\hat{L}' x = (1/\hbar) [U, x]. \quad (8)$$

$\hat{L}x = (1/\hbar)[\tilde{H}, x]$ ,  $\tilde{H}$  — полный гамильтониан,  $U$  — кулоновская энергия молекулярного взаимодействия, и в  $(\dots)_{\text{av}}$  явно выписана матрица плотности «буферной» молекулы. Совершенно точно (тем же приемом преобразования интеграла (7), что использован в [1], и способами [7] преобразования «резольвентных» операторов) доказывается, что

$$\hat{\Phi} = i\hat{\Gamma} \quad (9)$$

со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Принципиальный факт — его хотелось бы назвать «теоремой Фано» — состоит в том, что  $\hat{\Phi}$ , а из-за (9) и  $\hat{\Gamma}$ , зависит [1] только от матрицы рассеяния  $T$  — ее определение напоминает рис. 1. Оказывается исключенной динамической задачей о столкновении молекул (скажем, не надо просчитывать «петли» рис. 1) — ведь известны [44–46] «стационарные» приемы для  $T$ , прочно увязанные с ее асимптотическим смыслом.

Однако любая попытка вычислить  $\Phi$  прямо по (9) и (7) — скажем, после введения классических центров масс (несомненного, казалось бы, упрощения) — немедленно возвращает к динамическим проблемам, ибо  $\exp(-it)(1-\hat{P})\hat{L}$  — фактически  $S(t)$  из (1), а  $T \sim S(\infty)$ . И возникает естественный вопрос: зачем же тогда (6)? Почему все-таки во время обсуждения крыльев линий прибегают, вопреки «теореме Фано», к динамическому варианту вместо асимптотической задачи для 7?

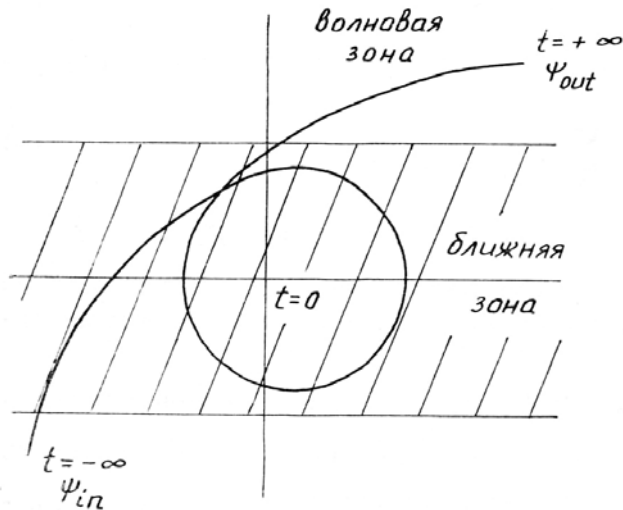


Рис. 1. Траектория относительного движения центров масс двух молекул, взаимодействующих через кулоновскую энергию  $U$ .  $\psi_{in}, \psi_{out}$  — волновые функции начального и конечного состояний системы.  $\psi_{out} = T\psi_{in}$ ,  $T$  — матрица рассеяния

Разрешение этой небольшой загадки связано с уникальной особенностью теории рассеяния [47, 48] — возможностью восстановить (термины см. на рис. 1) «близкую зону» (полное решение) по волновой (асимптотическому решению). И структура [1]

$$\hat{\Phi} = \hat{\Phi}^{(1)} + \hat{\Phi}^{(2)} \quad (10)$$

полностью тому адекватна:  $\hat{\Phi}^{(1)}$  (см. далее (11)) — фактически  $T$ , а  $\hat{\Phi}^{(2)}$  реализует только что прокомментированную связь «зон» ( $\hat{\Phi}^{(2)}$  — довольно сложный контурный интеграл от функции, в которую входит решение уравнения Липпманна-Швингера, т.е. тоже  $T$ ). Далее, матричные элементы  $\hat{\Phi}^{(2)} \sim (\Delta\omega)^2$ , т.е.  $\hat{\Phi}^{(2)}$  превалирует при больших смещенных частотах. В этом случае попадаем в «близкую зону», и проще обращаться с (7), нежели идти окольным путем через «волновую зону» и интеграл  $\hat{\Phi}^{(2)}$ . Когда же  $\Delta\omega \rightarrow 0$ , слагаемое  $\hat{\Phi}^{(2)}$  выпадает из (10), и в точном резонансе справедливо популярное во многих «резонансных» расчетах соотношение

$$\hat{\Phi}^{(1)} \sim T \otimes T, \quad \Phi_{nm, n'm'}^{(1)} = \text{const} \quad (11)$$

относительно  $\Delta\omega_{nm}$ .

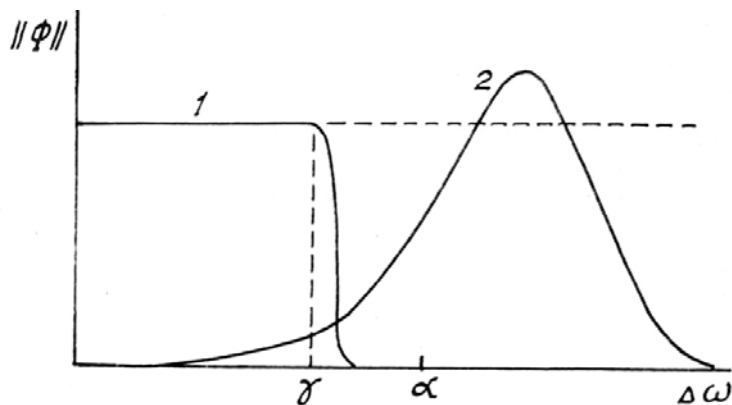


Рис. 2. Матричные элементы супероператора релаксации  $\hat{\Phi}$  в зависимости от смещенной частоты  $\Delta\omega$ . 1 —  $\|\hat{\Phi}^{(1)}\|$ ; 2 —  $\|\hat{\Phi}^{(2)}\|$ ;  $\hat{\Phi} = i\Gamma$ ;  $\|\dots\|$  — норма оператора;  $\gamma$  — полуширина линии;  $\alpha$  — нижняя граница применимости аналитической теории возмущений. Плато кривой  $a$  отвечает const из (11)

Более обстоятельный анализ (проще всего использовать вариант полуклассического представления для  $\hat{\Gamma}^{(1)}$  ( $= -i\hat{\Phi}^{(1)}$ ) и  $\hat{\Gamma}^{(2)}$  ( $= -i\hat{\Phi}^{(2)}$ ) из [40]) приводит к рис. 2, и становится понятным, что функции слагаемых в (10) четко разделены:  $\hat{\Phi}^{(2)}$  и  $\hat{\Gamma}^{(1)}$  ответственны за центр линии, а  $\hat{\Phi}^{(1)}$  и  $\hat{\Gamma}^{(2)}$  — за ее периферию. Речь идет о разных кривых, а не об альтернативных асимптотиках каждой из них; поэтому приемы и критерии, верные, скажем, для центра линии, никак нельзя переносить на крыло.

К сожалению, авторы, обсуждающие общие моменты теории контура, подчас отдают предпочтение не подобным точным результатам, а весьма эвристическим построениям. Например, надобность вычислять недиагональные  $\Phi_{nm,n'm'}$ , или переход от  $T$  к динамической задаче — проблемы сугубо технические с точки зрения (3)–(9) — вырастают почти до уровня «физических концепций».

Мы полагаем, что именно в подобной эвристичности скрыт источник слабости тех аргументов, которые призваны провозгласить видную роль обмена для периферии контура. Аргументы эти, ради удобства анализа их, разделены на группы, хотя в [18–33] они представлены в разных сочетаниях.

### §3. Аналитическая теория возмущений. Первая группа аргументов

В проблеме «интерференция — периферия контура» очень популярны [19, 20, 22–30] соотношения

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) &= \sum_{nm} \frac{\tilde{S}_{nm}}{\pi} \frac{\gamma_{nm} + (\omega - \omega_{nm}) A_{nm}}{(\omega - \omega_{nm} - \beta_{nm})^2 + \gamma_{nm}^2}; \\ A_{nm} &= 2 \sum_{n'm' \neq nm} \frac{M_{n'm'}}{M_{nm}} \frac{\text{Re } \Phi_{nm, n'm'}}{\omega_{nm} - \omega_{n'm'}}, \end{aligned} \quad (12)$$

$\gamma_{nm}$ ,  $\beta_{nm}$  — полуширина и сдвиг центра линии.

Надо подчеркнуть два момента. Во-первых, за (12) стоит [49, 50] первый порядок аналитической теории возмущений при обращении резольвенты (3). Во-вторых, игнорируется зависимость  $\hat{\Phi}$  от  $\omega$  — в расчетах участвует (11); иными словами,  $\hat{\Phi} \rightarrow \hat{\Phi}^{(1)}$  из (10), и  $A_{nm} = \text{const}$ , как в (11).

Теперь условие (5) позволяет интерпретировать (12) так, что интерференция предстает как эффект периферийный. В самом деле,  $A_{nm} \neq 0$  только как следствие (5). Далее, контур в центре линии ( $\omega \approx \omega_{nm}$ ) — дисперсионный ( $f_{nm}^{(d)}$ ), а изменения растут вместе со смещенной частотой. Более того, слагаемые в (12) рано или поздно окажутся отрицательными, т.е. роль интерференции станет совершенно радикальной: отдельные линии (см. обсуждение (2)), вместо того чтобы увеличивать  $\kappa(\omega)$ , станут его уменьшать (!?), но ведь из (1), (2) следует, что  $\kappa_{nm} > 0$  [40].

Обсуждение (12) надо начать с замечания, что правила аналитической теории возмущений [51, 52], примененные для обращения (3), приводят к точке  $\alpha > \gamma$  на рис. 2; необходимо:  $\Delta\omega > \alpha$ , и в пределах полуширины не должно быть центров иных линий. Теперь даже беглого взгляда на рис. 2 достаточно, чтобы понять явную несовместимость «во-первых...» и «во-вторых...», которые были перечислены после (12) и объявлены резонами в пользу значимости спектрального обмена.

Разумеется, структура (12) вполне очевидна, и говорят (например, [28, 30], где вопрос обсуждается весьма обстоятельно) об «ударном приближении» (11) в теории возмущений для обращения резольвенты». Но суть как раз в том, что элементы эти несовместимы; «ударное приближение» ассоциируется с резонансом (исчерпывающее изложение есть в [35]), и там свои приемы [3, 7, 9–14] вычисления (3).

Конечно же, аналитическая теория возмущений применима при  $\Delta\omega > \alpha > \gamma$ , только, как следует из предыдущего анализа, вместо 1 надо брать 2 (рис. 2). Поэтому в (12)  $\gamma_{nm} \rightarrow \Phi_{nm,n'm'}^{(2)}$ ,  $\Phi_{nm,n'm'} \rightarrow \Phi_{nm,n'm'}^{(2)}$  в  $A_{nm}$ ; и, решая вопрос о роли обмена, придется сравнивать „новые”  $\gamma_{nm}$  и  $A_{nm}$ . Из анализа [40] следует, что здесь необходимо оценить параметр

$$\eta = \frac{\sigma R}{t^* s v}. \quad (13)$$

Обозначения в (13) поясняет рис. 3;  $v = |v| \cong \frac{2\hbar\omega_0}{M}$ ,  $M$  — приведенная масса,  $\omega_0$  — расстояние (в  $\text{с}^{-1}$ ) между уровнями «активной» молекулы;  $R = (\mu/\omega_0)^{1/a}$ ,  $U(R)/\hbar = \mu/R^a$  — аппроксимация квантового потенциала (с параметрами  $\mu$  и  $a$ ) около  $R$ ;  $t^*$  — время столкновения,  $\sigma$  — сечение неупругого ( $A \rightarrow B$ ) рассеяния,  $s = \pi r^2$ ,  $r$  — «радиус» молекулы.

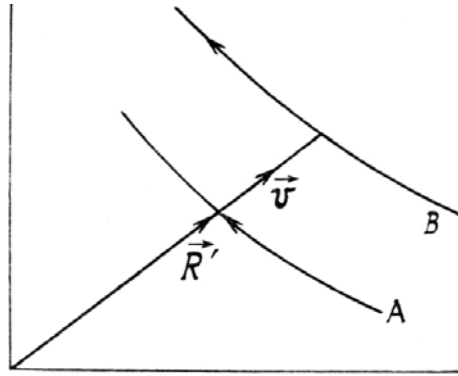


Рис. 3. Схема относительного движения центров масс. Скорость «перескока»  $v$  имеет только радиальную компоненту

«Нерезонансная интерференция» (термин подчеркивает переход от 1 к 2 — см. рис. 2) существенна при  $\eta \gg 1$ , и наоборот; разумеется, условие  $\Delta\omega \gg \gamma$  первично. Оценки показывают, что  $\eta \ll 1$ , по-видимому, «почти всегда» (во всяком случае, для атмосферных газов и экспериментально исследованных случаев). Иными словами, интерференция не может быть значительным фактором в формировании периферии контура. Ради точности надо добавить «при небольшом давлении  $P$ »: поскольку  $\gamma \sim P$ , то рост  $P$  (например, при переходе к жидкостям) при данном  $\Delta\omega$  возвращает к резонансному случаю. Вполне возможным исключением могут оказаться линии Q-ветви — см. эксперимент [20, 23–25, 58]).

#### §4. Асимптотика «большие смещенные частоты» и некоторые примеры

Периферия контура подробнейшим образом рассмотрена в [39,40, 53] — исследовался асимптотический вид функций типа 2 рис. 2. Обсуждалась очень нетривиальная зависимость от смещенной частоты, температуры и приводящие к тому физические факторы. Как выясняется [40, 53–57], теория эта прекрасно справляется с интерпретацией экспериментального материала и даже прогнозирует новые, характерные именно для периферии линии, эффекты; причем последние получили уже экспериментальную апробацию. Эти результаты не оставляют места спектральному обмену, как сколь-либо заметному фактору в проблеме крыльев линий. И мы прокомментируем несколько примеров, относящихся к теме обзора.

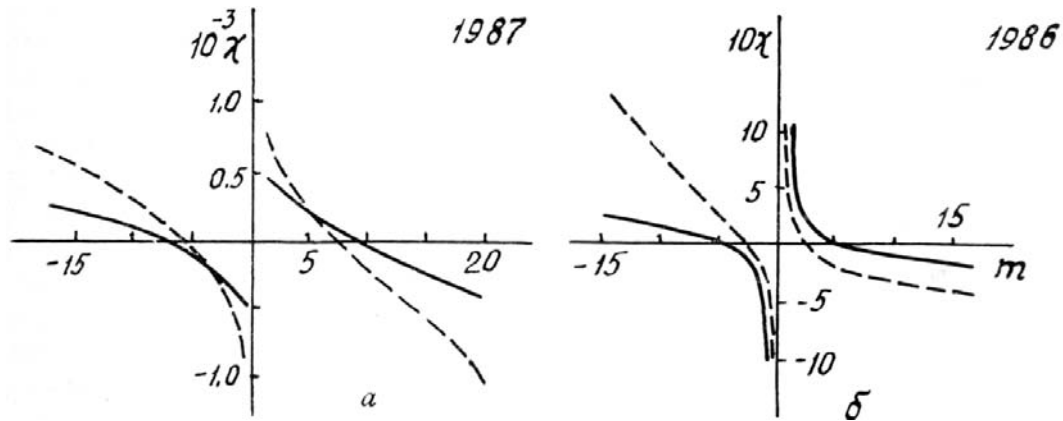


Рис. 4. Параметр, учитывающий влияние интерференции в случае CO,  $\kappa = \sum_i S_i (1 + \chi_i) f^i$ ,  $m$  — вращательное квантовое число: *a* — значения  $\chi_i$  из [29],  $f \sim f^{(d)}$ ; —  $T = 292^\circ\text{K}$ , ---  $T = 173^\circ\text{K}$ ; *б* — значения  $\chi_i$  из [40],  $f \sim f$  крыла, —  $T = 300^\circ\text{K}$ , ---  $T = 100^\circ\text{K}$

В асимптотике «большие  $\Delta\omega$ » поправка на интерференцию сводится [40] к замене  $\tilde{S}_{nm}$  на  $\tilde{S}_{nm}(1 + \chi_{nm})$ , и в (12), после приведения его к аналогичной форме, возникает  $\chi_{nm}^* = A_{nm}(\omega - \omega_{nm})\gamma_{nm}$  — эту величину нетрудно оценить, например, по данным [29]. Здесь очень показателен рис. 4 — более чем существенные количественные расхождения при несомненно очень похожей качественной картине. Последнее просто отражает то, что за  $A_{nm}$  и  $\chi_{nm}$  стоит теория возмущений, но после перехода от кривой 1 к 2 рис. 2 в игру вступает малый параметр (13).

Данные рис. 5 комментируются авторами [26] как значительный по сравнению с дисперсионным контуром ( $A_{nm} = 0$  в (12)) успех (12). Однако кривая 3 свидетельствует, что асимптотика «большие  $\Delta\omega$ » делает это более успешно.

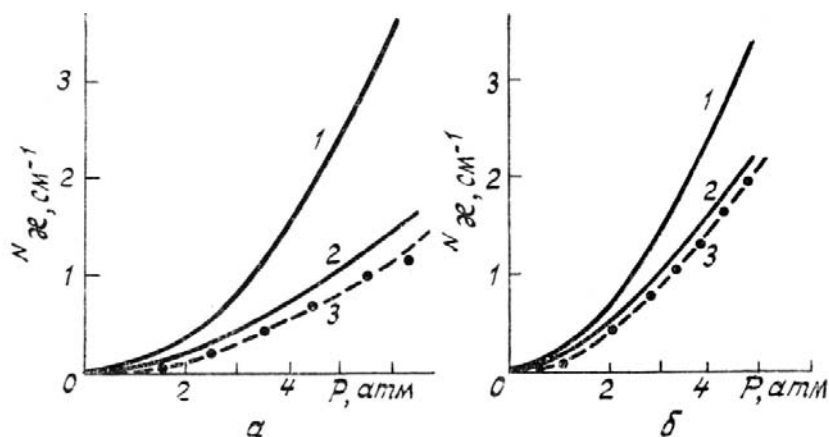


Рис. 5. Коэффициент поглощения  $\text{CO}_2$ , уширенного  $\text{N}_2$ , для частоты  $2387,62 \text{ см}^{-1}$  при разных температурах и давлениях, точки — эксперимент [26], 1988 г.; 1 —  $\chi^{(d)}$ , 2 — расчет [26], 3 — расчет по теории крыльев линий с контуром, полученным в [74], 1982 г. а)  $T = 296^\circ\text{K}$ , б)  $T = 370^\circ\text{K}$

Об этом же гласит рис. 6 — в схеме со спектральным обменом не удастся воспроизвести экспериментальные точки даже меняя параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия из классической гиббсовской функции. Расчет же по [40] весьма убедителен, и, что самое главное, здесь фигурирует потенциал с параметрами из термодинамических данных.

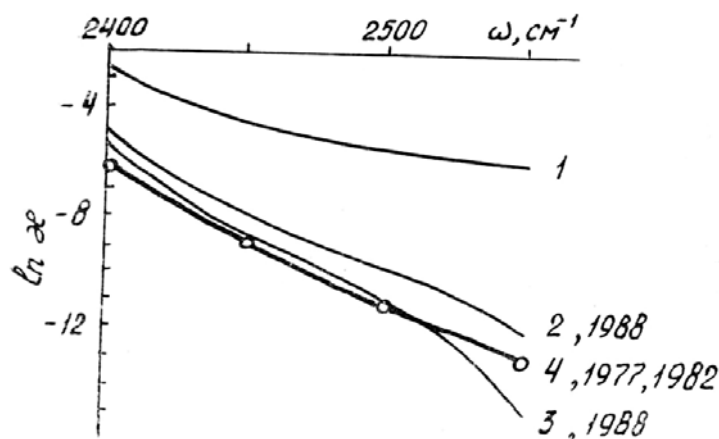


Рис. 6. Коэффициент поглощения смеси  $\text{CO}_2\text{—Ar}$  в крыле полосы  $4,3 \text{ мкм}$   $\text{CO}_2$  при  $T = 296 \text{ K}$ . Точки — эксперимент [30], 1 — дисперсионный контур; 2, 3 — расчет [30], с различными потенциалами; 4 — расчет [74] по теории крыльев линий

Еще более показателен рис. 7, где точки соответствуют «микроокнам прозрачности» — участкам между линиями полосы. За кривыми 1, 2 стоит последовательная трактовка спектрального обмена как «решающего фактора», и существенно то, что кривые эти оказались универсальными — не зависящими от сорта буферного газа; эксперимент, однако, отнюдь не подтверждает этот прогноз. Для кривой 3 — она построена по (12) — характерна неверная асимптотика: вместо естественного, и экспериментального,  $\chi_\infty = \lim_{\Delta\omega_{nm} \rightarrow \infty} \chi/\chi^{(d)} = 0$  авторы [29], вычисляя резольвенту по (11) (довольно грубым приемом [59] для  $T$ ), получили  $\chi_\infty = 0,1$ . После §3 понятно, что нонсенс  $\chi_\infty \neq 0$ , — конечно же, следствие экстраполяции  $\hat{\Phi}^{(1)}$  из (1) в «запретную» для нее область рис. 2.

В асимптотике «большие  $\Delta\omega$ » доминирует «классическая часть задачи»: крыло линии возникает из-за столкновения молекул на малых расстояниях, когда существенно отлична от единицы гиббсовская вероятностная экспонента. Абсолютно те же выводы, но уже при исходном (3) прозвучали в [60, 61], о чем красноречиво свидетельствует рис. 8.

Хотелось бы обратить внимание на годы, указанные на рис. 4–8. Наверное, их можно трактовать как вариацию на тему «Новое — хорошо забытое старое». Еще одна иллюстрация этого — рис. 9, и в [39, 75] расчетные точки получены почти *ab initio*. Надо добавить, что в некоторых не-

давних статьях (например, [28–30, 60, 61]) авторы заново получают соотношения из [39], а некоторые выводы о роли потенциала межмолекулярного взаимодействия в проблеме крыла, что составляет идейное содержание [39, 40], вновь сделаны в [18, 31, 32, 60, 61].

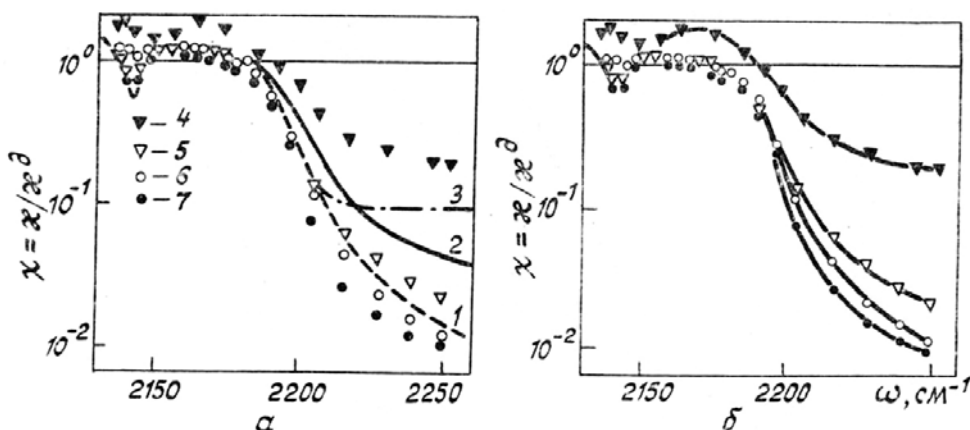


Рис. 7. Отклонение коэффициента поглощения CO от рассчитанного с дисперсионным контуром для различных уширяющих газов при температуре 78°K. Эксперимент [18]: 4—CO—N<sub>2</sub>, 5—CO—H<sub>2</sub>, 6—CO—Ne, 7—CO—He; а) 1, 2 — расчет [18] с различной степенью учета интерференции, 3 — расчет [29], использующий теорию возмущений для учета интерференции; б) кривые отвечают расчету по теории крыльев линий [40, 57]

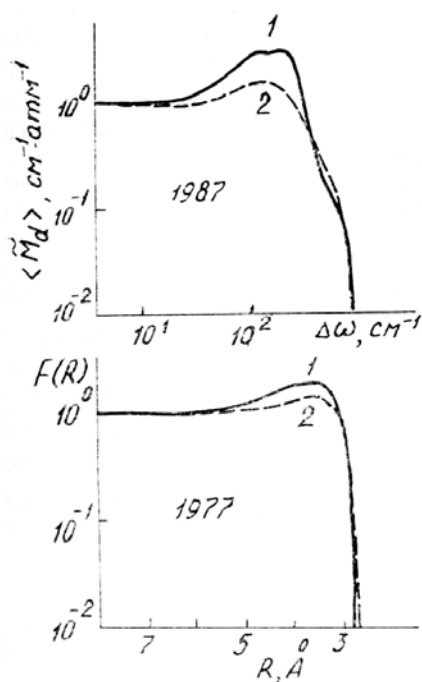


Рис. 8. Параметр уширения  $\langle \hat{M}_d \rangle$  [61] и функция  $F(R)$  [40] ( $\Delta\omega \sim R^{-\alpha}$ ), определяющие температурную и частотную зависимости коэффициента поглощения H<sub>2</sub>O при самоуширении 1— $T=296^\circ\text{K}$ , 2— $T=430^\circ\text{K}$

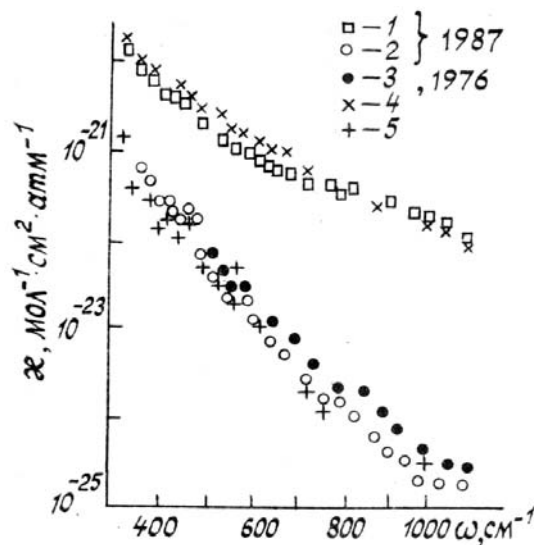


Рис. 9. Коэффициент поглощения водяного пара — экспериментальные данные Берча, приведенные в [61]: 4—H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>O, 5—H<sub>2</sub>O—N<sub>2</sub>. Расчет [61]: 1—H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>O, 2—H<sub>2</sub>O—N<sub>2</sub>; 3—расчет H<sub>2</sub>O—N<sub>2</sub> по теории крыльев линий [75],  $T=296^\circ\text{K}$

Продолжая тему, добавим, что в недавней работе [27] автор свои измерения в полосе 4, 3 мкм CO<sub>2</sub> уверенно аппроксимирует эмпирическим контуром из [62], а последний в точности соответствует асимптотике «большие  $\Delta\omega$ » — см. [54, 55]. Измерения [27] проводились для больших давлений ( $P \sim 1-77$  атм), и выяснилось, что расхождения с (12), сами по себе немалые (до порядка), увеличиваются с ростом  $P$ . Факт этот должен, как минимум, настораживать, ибо вся идеология спектрального обмена утверждает обратное.

Недавно появились попытки выйти за рамки (12), учесть зависимость релаксации от частоты, использовать асимптотические мотивы. Однако признать их удачными в сравнении с уже развитой асимптотикой «большие  $\Delta\omega$ » никак нельзя. (О некоторых деталях из [20, 60, 61] речь уже шла).

Центральным пунктом [28] стало «решение»  $g = \exp((t/i\hbar)U(t_0))$  для оператора эволюции  $g$  из уравнения Шредингера для двух сталкивающихся молекул;  $U(t_0)$  — потенциал в точке  $t_0$ , которую надо интерпретировать как «временной центр соударения». Прямой подстановкой несложно проверить, сколь это «решение» далеко от истины, и не спасают ссылки на структуру соотношений, где должно фигурировать это  $g$ . Ясно, например, что «большие  $\Delta\omega$ » создают предпосылки для асимптотической оценки интеграла в (1), но стационарная точка будет соответствовать закону сохранения энергии при поглощении кванта (и зависящей поэтому от  $\Delta\omega$ ), и вместо нее нельзя писать в сущности произвольное  $t_0$  (как это делается в [28]).

Вариант [60, 61] также выглядит близким к асимптотике «большие  $\Delta\omega$ » — при обращении резольвенты ( $\Delta\omega \gg \gamma$ ) недиагональные элементы  $\hat{\Phi}$  игнорируются; правда, автор [60, 61] ограничивается общими соображениями и параметр типа (13) не появляется. Однако попытку эту же идею распространить на вычисление матричных элементов  $\hat{\Phi}$  нельзя признать удачной. Действительно,  $\text{Im} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \hat{L}'(\omega - \hat{L} + i\varepsilon)\hat{L}'$  (см. обозначения в (7), (8)) станет числовой  $\delta$ -функцией только в представлении собственных функций полного гамильтониана. Замена аргумента собственными значениями  $U$ , как это делается в [60, 61], «исключает», конечно же, проблему уравнения Шредингера, но акция эта ничуть не лучше «решения» из [28]. Стоит еще заметить, что непрерывное условие формы (3) — факторизация матрицы плотности, и «прямолинейную» ее процедуру [60, 61], да еще с нарушением эрмитовости, надо обосновать.

## §5. «Правила сумм». Вторая группа аргументов

Вернемся к обсуждению тех аргументов, на основании которых возникла версия «спектральный обмен — периферия контура». Вторая группа их ассоциируется с «правилами сумм» — соотношениями вида (см. (7); также (9), (4)):

$$\sum_{n'm'} f_{n'm'} \Gamma_{n'm', nm} = \sum_{n'm'} \Gamma_{nm, n'm'} f_{n'm'} = 0, \text{ или } \hat{\Gamma} \rightarrow \hat{\Gamma}^+. \quad (14)$$

Здесь  $f$  — некоторый отнюдь не произвольный оператор и  $+$  — знак эрмитова сопряжения.

Центральная идея выглядит очень привлекательно: (14) объявляются обязательными уравнениями для матричных элементов  $\hat{\Gamma}$  (или  $\hat{\Phi}$  — см. (9)), а недостающие до полной системы конструируются из модельных соображений (относительно последних — см. [18, 28–32, 63]); тем самым фактически обходится сложнейшая квантовая проблема расчета супероператора релаксации.

Для резонансного варианта найдены [29, 36] некоторые конкретные выражения типа (14), но нас, в свете только что сформулированной идеи, должны интересовать более общие вопросы: существует ли (14)?; и если «да», то каков их смысл?

Если в поисках ответа вернуться к точному (7), где слева стоит  $\hat{L}'$ , посмотреть на (8), учесть, что  $U$  — только функция своих аргументов, то сразу же станет очевидным эквивалентное (14) условие (см. (4)):

$$\hat{\Gamma}^+ x = 0, \quad x \in \tilde{W}. \quad (15)$$

где  $\tilde{W}$  — пространство обычных функций (операторов умножения) в пространстве операторов. На языке линейной алгебры (15) означает:  $\tilde{W}$  — ядро линейного преобразования ((14) является таковым)  $\hat{\Gamma}^+$ .

В линейной алгебре хорошо известно [64, 65], что линейное преобразование восстанавливается по ортогональному дополнению к ядру; существование же ядра только подсказывает рациональный базис — последнее, однако, в нашем случае совершенно тривиально. Собственно здесь и скрыт «подводный камень»: (14) нельзя трактовать как уравнения относительно  $\Gamma_{nm, n'm'}$  — (14), (15) должны исполняться автоматически при любом (модельном, числовом и т.п.) построении  $\hat{F}$ . (Также, как унитарность матрицы рассеяния — за ней приходится следить при создании методов расчета  $T$ . Однако сами условия унитарности не фигурируют в качестве дополнительных уравнений [66]).

Последнее означает, например, что после записи  $\hat{\Gamma} \sim \hat{L}'\hat{A}$  можно придумывать модель для  $\hat{A}$ ; но нельзя опустить  $\hat{L}'$  и подбирать параметры  $\hat{A}$ , чтобы выполнить (14). В сущности, припоминая вывод (15), нетрудно представить тривиальность вопроса: действительно, что можно сказать о неизвестной функции  $\Psi$  по известной  $f$ , исходя из «уравнения»  $\Psi f = f\Psi$ ? — ровным счетом ничего. А ведь (14) — это и есть такое «уравнение», только завуалированное.

Вообще говоря, структура (7) ( $\hat{L}'$  на левом конце) далеко не случайна — она гарантирует нормировку матрицы плотности. Есть варианты, когда  $\hat{L}'$  — на правом конце; тем самым обеспечивается «проектирование» на динамическую подсистему [2, 67].



### §6. Тонкости кинетических уравнений. Третья группа аргументов

Суть доводов [18, 31, 32] — убеждение, что значимость интерференции можно провозгласить «на уровне теоремы», если от (6) перейти к уравнению для супероператора. Непременно надо добавить, что не видно препятствий к тому, чтобы превратить подобные выводы в явно «экстремистское» заявление о значимости интерференции «при любых условиях». («Вне закона» окажется очень популярное в нелинейной спектроскопии двухуровневое приближение).

Если отвлечься от несущественных сейчас математических деталей, то идея предстанет так. Пусть удалось написать уравнение

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \hat{L}_0 Q + \int_0^t \hat{\Gamma}(t, \tau) Q(\tau) = 0 \quad (16)$$

для оператора (!)  $Q$  (например,  $g$  в (6) — преобразование Фурье от  $Q$ ) и увидеть существование  $\hat{\Lambda}$  в выражении

$$Q = \hat{\Lambda} M. \quad (17)$$

Кажется вполне естественным, исходя из (16) и (17), попытаться построить для  $\hat{\Lambda}(t)$  уравнение типа

$$\frac{\partial \hat{\Lambda}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \hat{\Lambda} \hat{L}_0 + \int_0^t d\tau \hat{\Lambda}(\tau) \hat{N}(t - \tau) \quad (18)$$

с подходящим супероператором релаксации  $\hat{N}$ . Как утверждается в [18, 31, 32], именно (18) позволяет эффективно использовать (5),  $f_{nm}^{(d)}$ , (14) и т. п.

Вообще говоря, переход от (16) к (18) через (17) — шаг принципиальный. В терминах, присущих функциональному анализу, можно говорить о повышении «ранга абстрактности» задачи, например, переход от уравнений с функциями к операторным (к оператору эволюции в квантовой механике), от операторных — к супероператорным. Разумеется, нужно руководствоваться соответствующими правилами [68, 69]. Они гласят: переход от (16) к (18) возможен тогда и только тогда, когда у  $\hat{\Lambda}$  совпадают области определения и значений, или у  $\hat{\Lambda}$ ,  $\hat{\Lambda}^2$ ,  $\hat{\Lambda}^3$ , ... должны быть одинаковыми области определения.

Наш случай можно пояснить так. Чтобы найти область определения  $\hat{F}$  в (4), надо перебрать все  $x$ , для которых сумма существует. Получится область (I) на рис. 10, и заштрихована та часть ее, которая отображается «сама на себя». Преобразование (4) переводит остальные  $x$  в область (II), для элементов которой сумма (4) уже расходится, и придется прибегнуть к подходящему методу обобщенного суммирования [70]. Затем повторим предыдущие рассуждения и получим область (III), в которой будем вынуждены перейти к более обобщенному суммированию, частным случаем которого был прием для (II); на рис. 10 предполагается, что область (III) уже отображается сама на себя. Конечно, все процедуры — лишь тривиальная реализация принципа аналитического продолжения [71] при построении математических объектов.

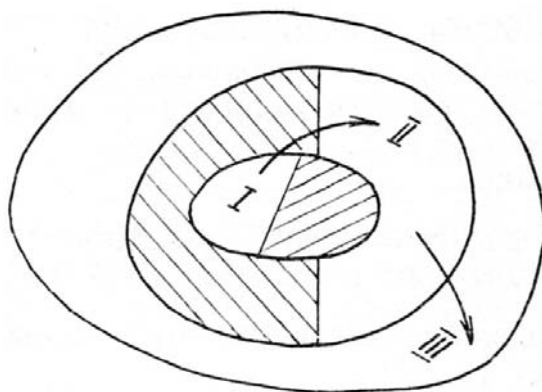


Рис. 10. Область определения  $F$ . I — область обычного суммирования, II, III — области обобщенного суммирования

В физической задаче о коэффициенте поглощения фигурируют, разумеется, функции  $\Psi(t) = S(t)\Psi_n$  ( $\Psi_n$  – собственные функции  $H_0$ ). К (16) ведет цепочка  $\Psi(t) \rightarrow S \rightarrow Q$ , и, если бы строить последовательность, подобную рис. 10, то она закончилась бы сразу на (1), поэтому (16) может быть получено прямым дифференцированием определения  $Q$ . Для унитарного  $S$  функции  $\Psi_n(t)$  образуют то же пространство квадратично интегрируемых функций, что и  $\Psi_n$ .

В [18, 31, 32] полагается, что так можно обращаться и с  $\hat{\Lambda}$  из (17). Однако для  $\hat{\Lambda}$  приходится строить «матрешку», рис. 10: структура  $\hat{\Lambda}$ , как выясняется, не обеспечивает сходимость суммы  $\hat{\Lambda}^2 x$ , даже если  $\hat{\Lambda} x$  сходится. Поэтому надо перейти к обобщенному суммированию, т.е. должному переопределению  $\hat{\Lambda}$ . Но тогда при дифференцировании по  $t$  в (18) появятся дополнительные слагаемые, радикально меняющие вид уравнения.

В том, что математическая структура приводимых в [18, 31, 32] уравнений типа (18), по меньшей мере, сомнительна, свидетельствует следующий казус. У  $\hat{N}$  справа и слева стоит  $\hat{L}$ , и, умножая (18) на базисные  $\Psi^{(j)} \in \tilde{W}$ , после применения (15) получим для  $\Lambda_{nm,n'm'}$  систему уравнений, которая не зависит от релаксации (?). Еще более показательно следующее: решением (18) будет резольвента, не совпадающая (?) с точным результатом (3).

### §7. Числовые сопоставления. Четвертая группа аргументов

Допустим, что читатель поверил во все предыдущие «математические игры». Но тогда наверняка возникает вопрос, подчеркивающий даже парадоксальность ситуации: почему критикуемые воззрения ведут к формулам, которые, в определенных, правда, случаях аппроксимируют, и более чем прилично, экспериментальные цифры? («парадокс – 1»).

Наиболее примечателен вариант [18] с простейшим модельным описанием (см. обсуждение (14)) релаксации – для величины  $\chi$  (см. определение на рис. 7) получается выражение ( $\tilde{S}_{nm}^0 = \tilde{S}_{nm} / \sum_{nm} S_{nm}$ ,

$\Delta\omega_{nm} = \omega - \omega_{nm}$ ):

$$\chi(\omega) = \frac{\sum_{nm} \tilde{S}_{nm}^0 / (\Delta\omega_{nm})^2 - \left( \sum_{nm} \tilde{S}_{nm}^0 / \Delta\omega_{nm} \right)^2}{\sum_{nm} S_{nm}^0 (1 - S_{nm}^0) / \Delta\omega_{nm}^2}. \quad (19)$$

Другой вариант – использование (12) в  $\chi$  (с модельным или числовым – именно по (11) – построением  $\hat{\Phi}$  [19, 25–29, 63]. Снова констатируется весьма удовлетворительное описание некоторых экспериментальных данных и совпадение с вычислениями по (19). Любопытно и то, что итоги эти слабо зависят от способа расчета  $T$  в (11), и этот «парадокс-2» тоже, по мнению авторов [19, 28, 29], «работает» на версию: обмен столь важный фактор, что достаточно учесть его «как угодно». Мы обсудим только совпадения (12) с (19) и «парадокс-2», оставив разрешение главного вопроса до §9.

Прежде всего отметим, что речь идет о «микроокнах прозрачности» в спектрах СО и СО<sub>2</sub>. Прямые оценки свидетельствуют, что можно ограничиться только двумя линиями, непосредственно примыкающими к  $\omega$ . Конечно же, должны фигурировать «реалистичные» матричные элементы матрицы рассеяния  $T$  – они имеют смысл вероятности перехода, а столкновения молекул способны инициировать только между близко друг к другу расположенными вращательными состояниями. И, разумеется, унитарность  $T$  дает условия

$$T + T = T^{-1}T = 1. \quad (20)$$

Наконец, все примеры касаются линейных молекул и можно ориентироваться на квантовую задачу о жестком ротаторе. Остальное – дело техники, и при перечисленных обстоятельствах (19) и (12) ведут к одинаковому итогу. Поэтому в §9 будет идти речь только о (19).

Наиболее примечательна роль условий (20), которые, выступая как некие «правила сумм», позволяют выразить появляющиеся в (11) комбинации недиагональных  $T_{nm}$  через полуширину линии. Тем самым нивелируются итоги расчета  $T$ , что и разъясняет «парадокс-2».

### §8. Соотношения между коэффициентами поглощения отдельных линий

Сначала вернемся к соотношению (1). Довольно тонкие рассуждения показывают, что оно не удовлетворяет «первым принципам». И чтобы избежать этих неприятностей, надо при выводе выражения для коэффициента поглощения отказаться от длинноволнового приближения для центров масс.

Тогда

$$\chi(\omega) \sim (1/\pi) \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \operatorname{Sp} \rho (S^{-1} M P S D P^+)_{av} \quad (21)$$

с  $P = \exp(i(\omega/c)(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}))$ ;  $\mathbf{k}_0$  — орт вектора Пойнтинга внешнего поля;  $\mathbf{r}$  — координаты центра масс „активной“ молекулы.

Формальным следствием (21) будут выражения вида

$$\sum_{nm} (\omega - \omega_{nm})^l \chi_{nm}(\omega) = B_l, \quad l = 1, 2, \dots \quad (22)$$

со слагаемыми из (2) и известными  $B_l$ ; в частности,

$$B_1 = (\omega/Mc) \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \operatorname{Sp} \rho (S^{-1} M P S P^+ M \mathbf{p} \mathbf{k}_0)_{av} \quad (23)$$

с  $\mathbf{p}$  — оператором импульса центра масс. Собственно, (22) и следует называть «правилами сумм» вместо тривиальных (14). А поскольку коммутация  $U$  и  $M$  заметна при выводе (22), то (22) и есть эффективное использование  $[U, M] = 0$ .

Величина (23) вычисляется вполне точным приемом,

$$\sum_{nm} (\omega - \omega_{nm}) \chi_{nm}(\omega) = \sum_{nm} \frac{\xi_{nm}}{\gamma_{nm}} (\omega - \omega_{nm}) f_{nm}^{(d)}(\omega) \quad (24)$$

и с числами

$$\xi_{nm} \neq 0, \quad (25)$$

зависящими от величин из П.

Значимость (22), (24) для обсуждаемых здесь вопросов становится понятной из-за одного существенного обстоятельства. При малых смещенных частотах (1) и (21) практически не различимы. Но если в (21) сразу же принять  $P = 1$  и повторить вывод (22), то получится  $B_l \equiv 0$ , что противоречит (25). Эта «некоммутативность» подчеркивает принципиальную значимость (21) и его следствий (22), (24).

Необходимо подчеркнуть, что  $f_{nm}^{(d)}$  получается в (24) для любого варианта — с предполагаемой интерференцией или без нее. В сущности,  $(\omega - \omega_{nm}) \gamma_{nm}^{-1} f_{nm}^{(d)}$  — слагаемые из показателя преломления и появление их далеко не случайно:  $\operatorname{Re}$  в (23) превращается в  $\operatorname{Im}$  из-за  $\mathbf{p}$ , а коэффициент поглощения и показатель преломления — мнимая и вещественная части диэлектрической проницаемости.

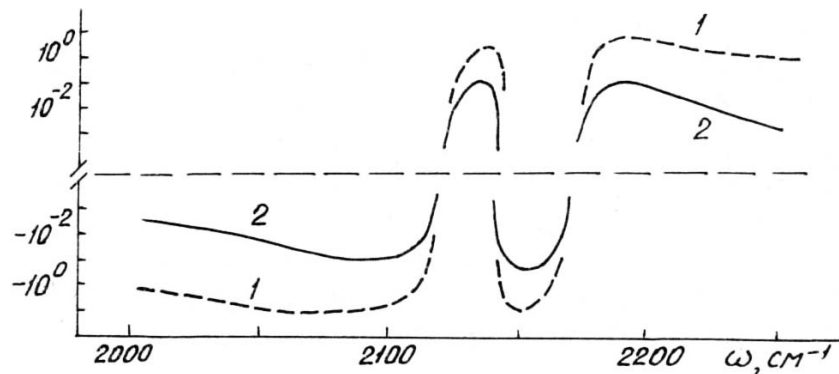


Рис. 11. Показатель преломления (кривая 1) и левая часть выражения (24) (кривая 2) для молекулы СО при самоуширении. Кривые получены соединением точек, рассчитанных в промежутках между линиями

Наконец, по модели [40] в случае небольших смещенных частот  $\xi = (2\pi/\lambda)\tau^{-1}$ , где  $\lambda$  — длина световой волны,  $l$  — расстояние, на котором происходит релаксация «активной» молекулы после непосредственного поглощения кванта, и  $\tau$  — «время забывания» молекулой своей первоначальной ско-

рости. Для тех же небольших  $\Delta\omega$  в рамках модели «сильных столкновений» (по [72])  $\tau$  — время между столкновениями —  $1/\gamma$ . Поэтому

$$\xi/\gamma \cong 2\pi l/\lambda, \quad \Delta\omega = 0(\gamma). \quad (26)$$

Последние моменты иллюстрирует рис. 11; левая часть (24) и показатель преломления вычислены непосредственно. Цифры вполне соответствуют (26), если  $\xi_{nm}$  полагать замененным неким средним.

### §9. Четвертая группа аргументов. Продолжение

Вернемся к вопросу, возникшему в начале §7. Ответом на него (или разрешением «парадокса-1») будет вывод (19) из (21), (24). Нужно иметь в виду, что речь идет только о способности (19), или (12), аппроксимировать экспериментальные точки. И появление (19) из фактически (21) будет подчеркивать значимость стоящих за (21) физических аспектов.

Сами вычисления почти тривиальны. Положим  $\kappa_{nm} = f_{nm}^{(c)} + \phi_{nm}$ , интерпретируя  $\phi_{nm}$  как проявление спектральной зависимости диагональных матричных элементов супероператора релаксации при  $\Delta\omega = \gamma$ . Из смысла правой части (26) следует, что  $(\xi/\gamma) \Delta\omega \ll 1$ . Приблизительно определив еще среднюю смещенную частоту  $(\omega - \omega_{nm})_{av}$  равенством  $(\omega - \omega_{nm})_{av} \cdot \sum_{nm} \xi_{nm}^{(0)} (\omega - \omega_{nm})^{-1} = 1$ , из предыдущих замечаний и (24) увидим фактически (19). Конечно, (24) определяет только  $\sum_{nm} \phi_{nm}$  и ничего не говорит о контуре отдельной линии.

### §10. Заключение

Приведенные соображения ни при каком их чтении не следует интерпретировать как отрицание спектрального обмена вообще. Уже цитировались прекрасные работы, демонстрирующие существование эффекта при резонансном взаимодействии и его тонкости. Однако нельзя прямолинейно экстраполировать на периферию контура господствующие в центре линии закономерности, ибо области эти разделены столь значительным водоразделом, что, в сущности, приходится говорить о совсем разных физических задачах. Хорошо известны [5, 6, 53] те качественные предпосылки, которые здесь надо иметь в виду.

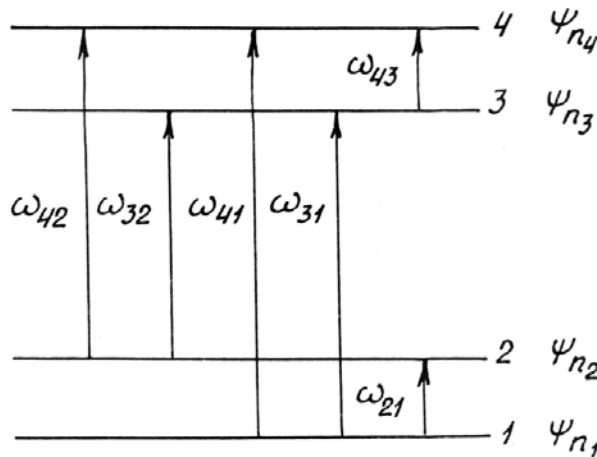


Рис. 12. Схема уровней молекулы, описываемой гамильтонианом  $H_0$ :  $\psi_{nj}$  — собственные функции  $H_0$ ;  $n_j$  — соответствующие собственные состояния;  $\omega_{41}, \omega_{31}, \omega_{42}, \omega_{32} \cong \omega$ ;  $\omega_{43}, \omega_{21} \ll \omega$

Трактовка резонансного ( $\omega \cong \omega_0$ , рис. 12) взаимодействия исходит из убеждения что оно «включается» на участке «свободного пробега», переводя молекулу в возбужденное состояние, — происходит оптическая нутация [73] около  $n_3$  или  $n_4$  (рис. 12). Каждое столкновение при этом оптически активно (сопровождается поглощением кванта) — оно восстанавливает равновесие (возвращает молекулу в нижнее состояние  $n_1$  или  $n_2$  — см. рис. 12), нарушенное полем во время «свободного пробега». Не будет проблем с двухуровневой системой, но для ситуации, что на рис. 12, столкновения способны «перепутать» близкие уровни. Естественно, что существенной становится «короткая память» — последовательность  $\phi_{nj}$  в цепочке следующих друг за другом соударений. Понятен и синоним «интерференция квантовых состояний», и неперенность резонанса, и сугубо квантовый характер эффекта.

Однако при достаточно больших смещенных частотах взаимодействие «активной» молекулы с полем происходит только во время соударения (амплитуда нутации  $\sim 1/\Delta\omega$ ), и от поглощенной энер-

гии она избавляется серией последующих уже оптически неактивных столкновений — такой этап эволюции молекулы можно назвать «дрейфом». Собственно, формально с ним и связан переход от (1) к (21); время «дрейфа» фигурирует в выражении для  $\xi$  (см. (26)).

Обстоятельства эти делают значимость «короткой памяти» проблематичной — ведь у разделенных «дрейфом» оптически активных столкновений (а они, и только они, вносят вклад в коэффициент поглощения) квантовое состояние «активной» молекулы статистически независимо. Эти моменты и разъясняют смысл параметра (13) и его оценку.

1. Fano U. // *Phys. Rev.* 1963. V. 131. № 1. P. 259–268.
2. Zwanzig R. // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 33. № 5. P. 1338–1341.
3. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков А.Е. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979. 820 с.
4. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963. 640 с.
5. Бурштейн А.И. Лекции по курсу «Квантовая кинетика». Изд-во НГУ. 1968. 231 с.
6. Бурштейн А.И., Темкин С.И. Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях. Новосибирск: Наука, 1982. 119 с.
7. Breene R.G., Jr. *Theories of spectral line shape*. NY; John Wiley, 1981. 344 p.
8. Breene R.G., Jr. // *Rev. Modern Phys.* 1957. V. 29. № 1. P. 94–143.
9. Baranger M. // *Phys. Rev.* 1958. V. 111. № 2. P. 481–493.
10. Ben-Reuven A. // *Phys. Rev.* 1966. V. 145. № 1. P. 7–22.
11. Kolb A.C., Griem H. // *Phys. Rev.* 1958. V. 111. № 2. P. 514–521.
12. Fiutak J., Van Kranendonk J. // *Canad. J. Phys.* 1962. V. 40. P. 1045.
13. Fiutak J. // *Acta Phys. Polon.* 1965. V. 27. Pt. 5. P. 753–761.
14. Черкасов М.Р. // *Оптика и спектроскопия*. 1976. Т. 40. Вып 1. С. 7–13.
15. Bleaney B., Loubser J.H.N. // *Proc. Roy. Soc.* 1950. V. 163. № 5. P. 483.
16. Lightman A., Ben Reuven A. // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. № 1. P. 351–353.
17. Ben Reuven A., Lightman A. // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. № 6. P. 2429–2430.
18. Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filippov N.N. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1984. V. 31. № 6. P. 521–541.
19. Cousin C., Le Doucen R., Boulet C., Henry A., Robert D. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1986. V. 36. № 6. P. 521–538.
20. Strow L.L., Reuter D. // *Appl. Optics.* 1988. V. 27. № 5. P. 872–878.
21. Armstrong R.L. // *Appl. Optics.* 1982. V. 21. № 12. P. 2141.
22. Braun Ch. // *J. Molec. Spectrosc.* 1982. V. 93. № 1. P. 1–15.
23. Strow L.L., Gentry B.M. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. № 3. P. 1149.
24. Gentry B.M., Strow L.L. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. № 10. P. 5722–5732.
25. Rinsland C.P., Strow L.L. // *Appl. Optics.* 1989. V. 28. № 3. P. 457–464.
26. Hartmann J.M., Rosenmann L., Taine J. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1988. V. 40. № 2. P. 93–99.
27. Hartmann J.M. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. № 6. P. 2944–2950.
28. Boulet C., Boissoles J., Robert D. // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. № 2. P. 625–634.
29. Boissoles J., Boulet C., Robert D., Green S. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 6. P. 3436–3446.
30. Boulet C. // *Spectral line shape*. № 5. *Proceedings 9-th Int. Conf. on Spectral line shapes*. Poland. 1988. P. 539–562.
31. Тонков М.В., Филиппов Н.Н. // *Молекулярная спектроскопия*. Вып. 7. Л., 1986. С. 24–39.
32. Докучаев А.Б., Тонков М.В., Филиппов Н.Н. // *Оптика и спектроскопия*. 1983. Т. 55. Вып. 2. С. 280–284.
33. Rosenkranz P.W. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1988. V. 39. № 4. P. 287–297.
34. Бурштейн А.И., Стрекалов М.А., Темкин С.И. // *ЖЭТФ*. 1974. Т. 66. Вып. 3. С. 894–906.
35. Бурштейн А.И., Сторожев А.В., Стрекалов М.А. // *ЖЭТФ*. 1985. Т. 89. Вып. 3 (9). С. 796–807.
36. Бурштейн А.И., Сторожев А.В., Стрекалов М.А. Вращательная релаксация в газах и ее спектральное проявление. Новосибирск, 1987. 25 с. (Препринт/ИХКГ СО АН СССР № 1).
37. Зуев В.Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере. М.: Радио и связь, 1981. 287 с.
38. Чен Ш., Такео М. // *УФН*. 1958. Т. 66. № 3. С. 391–474.
39. Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
40. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральных линий и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 215 с.
41. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
42. Раутиан С.Г., Смирнов Г.И., Шалагин А.М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука, 1979. 312 с.
43. Пестов Э.Г. // *ЖЭТФ*. 1984. Т. 86. Вып. 5. С. 1643–1654.
44. Тэйлор Дж. Теория рассеяния. М.: Мир, 1965. 565 с.
45. Лаке П., Филлипс Р. Теория рассеяния. М.: Мир, 1971. 310 с.
46. Давыдов А.С. // *Квантовая механика*. М.: Наука, 1973. 703 с.
47. Солимено С., Крозиньяни Б., Ди Порто П. Дифракция и волноводное распространение

- оптического излучения. М.: Мир, 1989. 662 с.
48. Гордов Е. П., Творогов С. Д. Квантовая теория распространения электромагнитного поля. Новосибирск: Наука, 1978. 178 с.
  49. Rosenkranz P. W. //IEEE Trans. Antennas Propag. 1975. V. 23. P. 498.
  50. Smith E. W. //J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 12. P. 6658–6673.
  51. Мессиа А. //Квантовая механика. Т. 2. М.: Наука, 1979. 583 с.
  52. Фадеев Л. Д., Якубовский О. А. Лекции по квантовой механике. Л.: Изд-во ЛГУ. 1980. 200 с.
  53. Творогов С. Д. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 1. С. 13–26.
  54. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 5. С. 3–18.
  55. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. //ДАН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 68–71.
  56. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. //Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1988. Т. 24. № 2. С. 212–219.
  57. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 4. С. 36–44.
  58. Докучаев А. Б., Павлов А. Ю., Строганов Е. И., Тонков М. В. //Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60. Вып. 5. С. 947–951.
  59. Goldflam R., Green S., Kouri D. J. //J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 9. P. 4149.
  60. Rosenkranz P. W. //J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 12. P. 6139–6144.
  61. Rosenkranz P. W. //J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 1. P. 163–170.
  62. Le Doucen R., Cousin C., Boulet C., Henry A. //Appl. Optics. 1985. V. 24. № 22. P. 3899–3907.
  63. Green S., Boissoles J., Boulet C. //J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1988. V. 39. № 1. P. 33–42.
  64. Мальцев А. И. Основы линейной алгебры. М.: ГИТТЛ, 1956. 340 с.
  65. Ван дер Варден Б. Л. Алгебра. М.: Наука, 1976. 648 с.
  66. Гольдбергер М., Ватсон К. Теория столкновений. М.: Мир, 1967. 827 с.
  67. Файн В. М. Фотоны и нелинейные среды. М.: Сов. Радио, 1972. 472 с.
  68. Данфорд Н., Шварц Дж. Линейные операторы. М.: ИЛ, 1962. 895 с.
  69. Халмош П. Гильбертово пространство. М.: Мир, 1970. 352 с.
  70. Фихтенгольц Г. М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: Физматгиз, 1959. 807 с.
  71. Евграфов М. А. Аналитические функции, 2-е изд. М.: Наука, 1968. 472 с.
  72. Karplus R., Schwinger J. //Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 1020–1026.
  73. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1973. 703 с.
  74. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. //Спектроскопия атмосферных газов. Новосибирск: Наука, 1982. С. 4–16.
  75. Творогов С. Д., Несмелова Л. И. //Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1976. Т. 12. № 6. С. 627–633.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,  
Томск

Поступила в редакцию  
24 января 1990 г.

**S. D. Tvorogov, O. B. Rodimova, L. I. Nesmelova. Spectral Exchange and Periphery of Spectral Lines Contours. Critical Overview.**

The paper discusses the idea, which becomes to be quite popular now, on very essential role of the spectral exchange in formation of the peripheral portions of the spectral line contours, i.e., the portions which are of great importance in many atmospheric optics applications. It is shown that the arguments of the authors holding to this idea cannot be considered quite convincing.