

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

535.338.4+66.085.1

## ПЕРЕНОС ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗАХ

Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников

### СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	377
2. Характеристики процесса переноса излучения в газовой среде . . . . .	379
а) Основные параметры процесса переноса излучения в газе (379). б) Структура колебательно-вращательных спектров молекул (381). Интенсивность и форма спектральных линий колебательно-вращательных переходов молекул (384).	
3. Модели молекулярных полос . . . . .	387
а) Регулярная модель полосы (388). б) Случайная модель полосы (393).	
4. Модели полос в задачах о переносе инфракрасного излучения . . . . .	398
а) Излучение неоднородного по температуре молекулярного газа (399). б) Перенос инфракрасного излучения в неравновесном молекулярном газе (404). в) Перенос инфракрасного излучения и тепловой баланс планет (407).	
5. Заключение . . . . .	411
Приложение. Вывод выражения для $f_{cl}(u)$ . . . . .	411
Цитированная литература . . . . .	412

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Особенность процесса переноса инфракрасного излучения в молекулярном газе состоит в том, что в нем участвует много колебательно-вращательных состояний молекул. Спектр поглощения и излучения представляет собой набор отдельных спектральных линий, соответствующих определенным колебательно-вращательным переходам. При этом взаимное расположение и интенсивность отдельных линий связаны со структурой молекул газа. В газе эти линии уширяются и частично перекрываются. Характер уширения и степень перекрывания отдельных линий зависят от физических условий, в которых находится газ, главным образом, от его состава, плотности и температуры. По этой причине коэффициент поглощения молекулярного газа как функция длины волны инфракрасного излучения обычно имеет сильно осцилляционную структуру, что и определяет характер переноса излучения в такой среде.

Задача об исследовании теплообмена излучением в молекулярном газе возникает при определении оптимального режима работы высокотемпературных аппаратов и конструкций, при изучении процессов, происходящих в атмосферах Земли и других планет. Традиционные подходы

к этой задаче развиваются в нескольких направлениях. Первое из них использует современную вычислительную технику и включает в себя весьма полную информацию о спектрах поглощения молекул, входящих в состав газа. Так, современные программы по спектру излучения углекислого газа содержат в себе информацию о положении и интенсивности тысяч линий, соответствующих определенным колебательно-вращательным переходам. Такой подход дает наиболее точный результат в простых физических ситуациях, причем погрешность его определяется точностью вводимых параметров.

При всех достоинствах вычислительных методов они не позволяют выяснить зависимость результата от основных параметров задачи и оценить его точность. К тому же цена результата, полученного таким способом, относительно высока, а время его получения достаточно велико. Этих недостатков лишен другой традиционный подход — полуэмпирический. Он основан на простых моделях полос поглощения молекулярных компонент, которые включают в себя основную информацию о расположении, интенсивности и форме отдельных линий, и опирается на данные эксперимента. Полуэмпирический метод в конечном итоге предлагает простые рабочие формулы, описывающие перенос инфракрасного излучения в некоторой (достаточно узкой) области параметров, что позволяет быстро и надежно получить результат. Этот подход заслуженно получил широкое распространение при решении задач переноса излучения в реальной атмосфере (см. <sup>1-4</sup>), когда параметры атмосферы заключены в узкой области и имеется экспериментальный материал, на который можно опереться.

Модели молекулярных полос, на которых базируется полуэмпирический метод, берут свое начало с работ Эльзассера и Гуди, посвященных регулярной и случайной моделям. В свою очередь развитие этих моделей на основе аналитических методов позволяет быстро решать конкретные задачи теории переноса инфракрасного излучения в молекулярных газах. При этом точность аналитических методов ниже точности полуэмпирического подхода в условиях применимости последнего и ниже точности численного расчета, если вводимые в машину физические параметры известны достаточно хорошо. Однако аналитические методы позволяют понять зависимость результата от параметров задачи, наглядно представить физическую картину явления и получить сравнительно надежный результат в широкой области изменения параметров газовой среды. Это особенно важно в связи с появлением все большего числа задач, где диапазон изменения физических параметров достаточно велик. В качестве примера можно назвать проблему эволюции атмосфер планет в прошлом и определение их состава в ближайшем будущем, вопрос о влиянии заметного изменения количества различных молекулярных компонент земной атмосферы на тепловой баланс и климат нашей планеты. Кроме того, возникают задачи о переносе инфракрасного излучения в современно новых физических условиях. Например, в связи с исследованием верхних атмосфер планет большой интерес вызывает проблема переноса инфракрасного излучения в молекулярном газе при отсутствии локального термодинамического равновесия.

Цель данного обзора — представить современное развитие аналитических методов исследования переноса излучения в молекулярном газе. В основе этих методов лежат асимптотические подходы, использующие тот факт, что число линий в спектре поглощения и излучения молекул велико, а также другие соотношения, позволяющие составить малый параметр теории.

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ИЗЛУЧЕНИЯ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

### а) Основные параметры процесса переноса излучения в газе

Введем величины, которые определяют процесс переноса излучения в газовой среде<sup>1-11</sup>. Будем считать сначала, что распространение излучения не влияет на плотность возбужденных и невозбужденных частиц. Это, в частности, имеет место, если частота радиационного распада возбужденных частиц значительно меньше частоты тушения возбуждения за счет столкновений (более точный критерий будет дан ниже). Условимся о следующей терминологии. Энергию излучения частоты  $\omega$ , распространяющегося в заданном направлении, проходящую через единицу площади в единицу времени, будем называть спектральной плотностью потока мощности излучения. Эту же величину, усредненную по всем направлениям распространения излучения, назовем просто спектральной плотностью мощности излучения. Если через слой газа пропускается излучение со спектральной плотностью потока мощности  $I_\omega$ , то уравнение, которому удовлетворяет  $I_\omega$  внутри слоя газа, имеет вид

$$\frac{dI_\omega}{dx} = -k_\omega I_\omega, \quad (2.1)$$

где  $k_\omega$  — коэффициент поглощения газа на частоте  $\omega$ ,  $x$  — координата вдоль направления распространения излучения. Решая это уравнение, находим, что спектральная плотность потока мощности излучения после прохождения им слоя газа равна

$$I_\omega(L) = I_\omega(0) \exp \left( - \int_0^L k_\omega(x) dx \right). \quad (2.2)$$

Значения  $x = 0$  и  $x = L$  характеризуют границы слоя газа. Величина

$$u(\omega) = \int_0^L k_\omega(x) dx$$

называется оптической толщиной слоя и является важной характеристикой, определяющей прохождение излучения через слой газа. Если  $u(\omega) \gg 1$ , то длина пробега фотона данной частоты мала по сравнению с размером слоя. При  $u(\omega) \ll 1$  имеет место обратное соотношение.

Для проходящего излучения удобно ввести понятие функции поглощения. Функция поглощения в интервале частот  $\Delta\omega$  определяется выражением

$$A = \frac{1}{\Delta\omega} \int_{\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}}^{\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}} [1 - \exp(-u(\omega))] d\omega \quad (2.3)$$

и представляет собой среднюю вероятность поглощения слоем газа излучения любой частоты из интервала  $\Delta\omega$ .

Определим теперь спектральную плотность результирующего потока мощности излучения плоского слоя газа постоянной температуры, параметры которого зависят только от одной координаты  $x$ , перпендикулярной его границам. Уравнение для спектральной плотности потока мощности излучения, распространяющегося под углом  $\theta$  к границе слоя, называемое

обычно уравнением переноса, имеет вид

$$\frac{dI_{\omega}}{dx} = -\frac{k_{\omega}}{\cos \theta} (I_{\omega}(\theta, x) - 2e_{\omega}). \quad (2.4)$$

Решая это уравнение с граничным условием  $I_{\omega}(\theta, 0) = 0$ , получаем

$$I_{\omega}(\theta, L) = 2e_{\omega} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{u(\omega)}{\cos \theta} \right) \right].$$

Поскольку результирующий поток мощности излучения перпендикулярен к границе слоя, сделав замену переменных  $\cos \theta = 1/t$ , находим для его спектральной плотности

$$J_{\omega}(L) = \int_0^1 I_{\omega}(\theta, L) \cos \theta d \cos \theta = 2e_{\omega} \int_1^{\infty} t^{-3} [1 - \exp(-u(\omega)t)] dt. \quad (2.5)$$

Если оптическая толщина слоя газа  $u(\omega)$  велика, то в условиях термодинамического равновесия  $J_{\omega}(L) = e_{\omega}$  и совпадает со спектральной плотностью излучения с поверхности абсолютно черного тела заданной температуры. Отсюда получаем

$$e_{\omega}(T) = \frac{\hbar \omega^3}{4\pi^2 c^2} \left[ \exp \left( \frac{\hbar \omega}{T} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (2.6)$$

причем температура  $T$  совпадает с температурой газа.

В случае молекулярного газа совокупность колебательно-вращательных переходов между двумя колебательными состояниями будем называть колебательным переходом, а соответствующий им набор спектральных линий — молекулярной полосой данного колебательного перехода. Обычно ширина области частот, где интенсивно излучает и поглощает молекулярный газ за счет рассматриваемого колебательного перехода, мала по сравнению с частотой  $\omega_0$ , отвечающей центру полосы. Кроме того, при температурах выше и порядка комнатной ширина этой области значительно меньше  $T/\hbar$ . Поэтому удобно ввести величину

$$W(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - \exp(-tu(\omega))] d(\omega - \omega_0), \quad (2.7)$$

называемую при  $t = 1$  эквивалентной шириной молекулярной полосы, и с ее помощью определять полный поток мощности излучения на основании соотношения

$$J = \int J_{\omega} d\omega = 2e_0(T) \int_1^{\infty} W(t) t^{-3} dt \equiv e_0(T) \bar{W}, \quad (2.8)$$

где  $e_0 \equiv e_{\omega_0}$ . Поток мощности излучения слоя газа, выходящего под углом  $\theta$  к его границе, также выражается через эквивалентную ширину полосы:

$$I(\theta) = 2e_{\omega_0}(T) W \left( \frac{1}{\cos \theta} \right). \quad (2.9)$$

Эквивалентная ширина молекулярной полосы представляет собой эффективную ширину области частот, в которой газ излучает как абсолютно черное тело. Легко видеть, что она непосредственно связана с функцией поглощения, определяемой формулой (2.3). Если интенсивность спектральных линий достаточно медленно меняется с частотой, то имеет

место соотношение

$$W = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega) d(\omega - \omega_0), \quad (2.10)$$

в котором  $W \equiv W(1)$ , а функция поглощения  $A$  определяется на интервале частот, содержащем большее число линий с близкими значениями интенсивности. Из формул (2.8) и (2.9) видно, что определение интегральных характеристик молекулярного излучения не представляет труда, если известна эквивалентная ширина молекулярной полосы. Поэтому в дальнейшем при анализе различных методов теории переноса инфракрасного излучения мы часто будем сводить результат к вычислению эквивалентной ширины полосы, определяющей непосредственно поток мощности излучения плоского слоя газа под прямым углом к его поверхности. Это, с одной стороны, позволяет избежать загромождения материала лишними математическими выкладками, а с другой стороны — уделить более пристальное внимание зависимости интегральных характеристик молекулярного излучения от интенсивности, формы и относительного расположения спектральных линий. В неоднородном по температуре слое газа и при отсутствии в газе термодинамического равновесия по колебательным состояниям молекул интегральные характеристики молекулярного излучения наряду с эквивалентной шириной полосы определяются зависимостью температуры газа от точки пространства и скоростью столкновительного и радиационного тушения колебательного возбуждения молекул. Оба эти случая будут подробно рассмотрены ниже (гл. 4).

#### б) Структура колебательно-вращательных спектров молекул

Интегральные характеристики инфракрасного излучения, распространяющегося в газе, в большой степени определяются структурой колебательно-вращательного спектра молекул газа. В условиях термодинамического равновесия структура спектра, т. е. относительное расположение линий и распределение их интенсивностей по спектру, определяется симметрией излучающих молекул. Рассмотрим сначала структуру отдельной колебательно-вращательной полосы, т. е. полосы, отвечающей переходам между двумя колебательными состояниями (рис. 1).

Энергия вращательных уровней линейной молекулы определяется одним квантовым числом — вращательным моментом  $j$  — и дается формулой

$$E_j = B j(j+1), \quad (2.11)$$

где  $B$  — вращательная постоянная молекулы, связанная с ее моментом инерции соотношением  $B = \hbar^2/2I$ . Излучательные переходы в дипольном приближении разрешены между состояниями, вращательный момент которых отличается не более чем на единицу<sup>12-14</sup>. Отсюда получаем следующее выражение для частот колебательно-вращательных переходов, т. е. частот, отвечающих центрам спектральных линий:

$$\left. \begin{aligned} \omega_0 - \frac{2Bj}{\hbar}, & \quad j' = j-1, & \text{Р-ветвь,} \\ \omega_0, & \quad j' = j, & \text{Q-ветвь,} \\ \omega_0 + \frac{2B(j+1)}{\hbar}, & \quad j' = j+1, & \text{R-ветвь;} \end{aligned} \right\} \quad (2.12)$$

здесь  $j$  и  $j'$  — вращательный момент молекулы в нижнем и верхнем состояниях,  $\hbar\omega_0$  — энергия колебательного перехода. Спектральные линии Р

и R-ветвей расположены эквидистантно. Расстояние между соседними линиями равно  $2B/\hbar$ . Интенсивность линий медленно убывает при удалении от центра полосы. Зависимость интенсивности от вращательного квантового числа или, что то же самое, от частоты излучения определяется бoльцмановской функцией молекул по вращательным уровням:

$$f(j) = \frac{B}{T} (2j+1) \exp \left[ -\frac{Bj(j+1)}{T} \right], \quad (2.13)$$

где  $T$  — температура газа. При этом считается, что  $B \ll T$ .

Эквидистантность линий в спектрах линейных молекул нарушается из-за зависимости вращательной постоянной от колебательного квантового числа. С увеличением энергии колебательного возбуждения молекулы

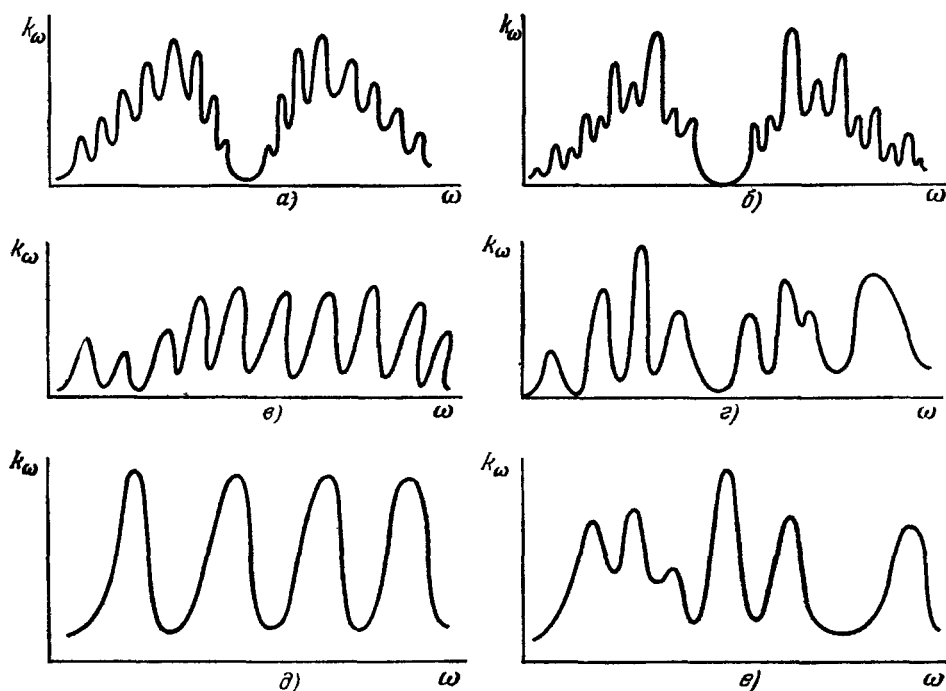


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения от частоты в молекулярных колебательно-вращательных спектрах.

$\omega$  — частота,  $k_\omega$  — коэффициент поглощения газа. а) Спектр линейных молекул в отсутствие чередования интенсивностей, б) спектр линейных молекул при наличии чередования интенсивностей, в) спектр молекул типа сферического волчка (R-ветвь), г) спектр молекул типа асимметричного волчка, д) регулярная модель Эльзассера, е) случайная модель Гудди.

ее вращательная постоянная убывает<sup>12</sup>. Это приводит к тому, что с удалением от центра полосы расстояние между соседними линиями в Р-ветви возрастает, а в R-ветви уменьшается на величину  $\Delta B j/\hbar$ , где  $\Delta B$  — разность вращательных постоянных в нижнем и верхнем колебательных состояниях. Спектральные линии в Q-ветви с учетом данного эффекта раздвигаются. Расстояние между центром отдельной линии и центром полосы возрастает с увеличением  $j$  по квадратичному закону:  $\omega_0 - \omega_{jj} = (\Delta B/\hbar) j(j+1)$ . Отношение характерного расстояния между соседними линиями Q-ветви к их ширине определяется величиной  $(\Delta B/\gamma)\sqrt{T/B}$ , где  $\gamma$  — ширина спектральной линии. Значение разности вращательных постоянных  $\Delta B$  на 2—3 порядка меньше самой вращательной постоян-

ной  $B$ . При плотностях газа, превышающих  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , отношение  $(\Delta B/\gamma) \times \sqrt{T/B} \ll 1$  и спектральные линии в  $Q$ -ветви сливаются.

Следует отметить, что  $Q$ -ветвь возникает только при таких колебательных переходах, когда в начальном или конечном состоянии отлична от нуля проекция электронного момента на ось молекулы или колебательный момент. В противном случае симметрия вращательных волновых функций в обоих состояниях перехода одинакова, его дипольный момент оказывается равным нулю и  $Q$ -ветвь отсутствует. Другая интересная особенность колебательно-вращательных спектров молекул связана с явлением чередования интенсивностей<sup>12-14</sup>. Это явление имеет место у молекул, в состав которых входят ядра одного и того же изотопа. В данном случае вращательные уровни молекулы обладают определенной симметрией по отношению к перестановке таких ядер, и их заселенность определяется величиной полного ядерного спина. Таким образом, формула (2.13) видоизменяется с учетом статистического веса вращательных уровней, обусловленного влиянием ядерного спина. А поскольку излучательные переходы между состояниями молекул с разной симметрией относительно перестановки ядер запрещены, интенсивности соседних спектральных линий, отвечающих переходам между симметричными и антисимметричными состояниями, заметно различаются. Отношение этих интенсивностей равно  $(i+1)/i$  при целом спине ядра  $i$  и  $i/(i+1)$  — при полуполом спине. Данный эффект приводит к тому, что у молекул, в состав которых входят одинаковые ядра с нулевым спином, часть вращательных уровней «выедается». Так, например, в основном колебательном состоянии молекулы  $\text{CO}_2$  заселены вращательные уровни только с четным  $j$ , а в состоянии, соответствующем возбуждению антисимметричного колебания — вращательные уровни с нечетным  $j$ . Это приводит к тому, что интенсивности соседних линий в колебательно-вращательном спектре  $\text{CO}_2$  имеют практически одинаковую величину, а расстояние между ними равно  $4B/\hbar$ .

Вращательные уровни молекулы типа сферического волчка, как и линейной молекулы, характеризуются вращательным моментом  $j$ , и их энергия определяется формулой (2.11). Поэтому в колебательно-вращательных спектрах таких молекул линии также расположены эквидистантно с интервалом  $2B/\hbar$ . Кратность вырождения вращательных уровней здесь равна  $g(2j+1)^2$ , где  $g$  представляет собой множитель, связанный с влиянием ядерного спина. Этот множитель зависит от  $j$  при небольших значениях  $j$ . В случае  $B \ll T$  функция распределения молекул типа сферического волчка по вращательным уровням ( $j \gg 1$ ) имеет вид

$$f(j) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{B}{T} \right)^{3/2} (2j+1)^2 \exp \left[ -\frac{Bj(j+1)}{T} \right]. \quad (2.14)$$

При этом  $\int_0^{\infty} f(j) dj = 1$ , и так как  $B \ll T$ , то максимуму функции распределения отвечают вращательные моменты  $j \sim \sqrt{T/B} \gg 1$ .

Поскольку спектры линейных молекул и молекул типа сферического волчка относительно просты и наглядны, мы будем использовать эти спектры для демонстрации возможностей теории переноса излучения. Спектр молекул типа симметричного и асимметричного волчка более сложен (см. <sup>13</sup>). Однако основные параметры спектра могут быть оценены и в этих случаях. Пусть характерное значение вращательных постоянных таких молекул имеет величину  $\sim B$ . У асимметричного волчка имеются три невырожденные вращательные степени свободы. Каждой из них отвечает количество наиболее интенсивных спектральных линий  $\sim \sqrt{T/B}$ ,

подобно тому, как это имеет место у молекул линейной и сферической структуры. Таким образом, полное число наиболее интенсивных линий спектра равно  $\sim (T/B)^{3/2}$ , а среднее расстояние между соседними линиями имеет величину  $\sim B^2/\hbar T$ . Аналогичным образом нетрудно получить, что в спектре симметричного волчка число наиболее интенсивных линий составляет  $\sim T/B$ , а среднее расстояние между ними равно  $\sim (B/\hbar) (B/T)^{1/2}$ .

в) Интенсивность и форма спектральных  
линий колебательно-вращательных переходов  
молекул

Количественные характеристики процесса переноса излучения в газе в значительной степени определяются интенсивностью и формой спектральных линий. В этом разделе мы кратко дадим информацию об интенсивности и форме линий колебательно-вращательных переходов молекул. Коэффициент поглощения молекулярного газа, связанный с излучательными переходами между вращательными подуровнями двух колебательных состояний молекулы, определяется формулой

$$k_{\omega} = \sum_{i, f} S_{if} a(\omega_{if} - \omega); \quad (2.15)$$

здесь индексы  $i$  и  $f$  соответствуют верхнему и нижнему колебательно-вращательным состояниям перехода,  $\hbar\omega_{if}$  — энергия перехода. Функция  $a(\omega_{if} - \omega)$  характеризует распределение испускаемых в результате такого перехода фотонов по частотам, т. е.  $a(\omega_{if} - \omega) d\omega$  есть вероятность того, что фотон имеет частоту в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ . Эта функция нормирована условием  $\int_{-\infty}^{+\infty} a(\omega_{if} - \omega) d\omega = 1$ . Интенсивность спектральной линии перехода

$$S_{if} = \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2 \tau_{if}} \left( N_f - \frac{g_f}{g_i} N_i \right), \quad (2.16)$$

где  $N_i$  и  $N_f$  — концентрация молекул на верхнем и нижнем колебательно-вращательных уровнях,  $g_i$  и  $g_f$  — статистические веса этих уровней,  $1/\tau_{if}$  — вероятность спонтанного излучения в единицу времени при переходе  $i \rightarrow f$ . Радиационное время жизни возбужденной молекулы относи-

тельно рассматриваемого колебательного перехода  $\tau = \left( \sum_f \frac{1}{\tau_{if}} \right)^{-1}$  слабо зависит от ее вращательного состояния.

Время жизни  $\tau$  очень чувствительно к распределению электронной плотности в молекуле, которое, как правило, не известно с требуемой точностью. Поэтому его определяют главным образом из эксперимента. Сводка экспериментальных данных для времени жизни некоторых колебательно-возбужденных молекул представлена в табл. 1. Более полная информация имеется в монографиях<sup>15-16</sup>.

Не останавливаясь на правилах отбора для колебательно-вращательных переходов молекул, которые достаточно полно изложены в книгах<sup>12, 15</sup>, сосредоточим внимание на форме спектральной линии колебательно-вращательного перехода. Согласно общим представлениям<sup>16-20</sup> механизм уширения линий в зависимости от давления газа, может быть доплеровским, ударным или квазистатическим.

Доплеровский механизм уширения связан с хаотическим движением излучающих частиц и реализуется при достаточно низких давлениях



Таблица I

Радиационные времена жизни колебательно возбужденных молекул \*)

Молекула	Колебательный переход	Энергия колебательного перехода	Радиационное время жизни относительно данного перехода, с	Молекула	Колебательный переход	Энергия колебательного перехода	Радиационное время жизни относительно данного перехода, с
CO	1—0	2143,1	0,031	NH <sub>3</sub>	4(E)	3443,6	0,5
HCl	1—0	2886	0,092			3449,6	
HF	1—0	3962	0,0091		2(A <sub>1</sub> )	3337,2	0,15
OH	1—0	3584,6	0,062			3336,2	
NO	1—0	1904	0,081	NH <sub>3</sub>	4(E)	1626,1	0,23
CO <sub>2</sub>	00 <sup>0</sup> 1—00 <sup>0</sup> 0	2349	0,0023			1621,4	
	01 <sup>1</sup> 0—00 <sup>0</sup> 0	667,4	0,66		2(A <sub>1</sub> )	968,3	0,060
	00 <sup>0</sup> 1—02 <sup>0</sup> 0	1064	2			932,5	
	00 <sup>0</sup> 1—10 <sup>0</sup> 0	961	1,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3(Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> )	3287	0,011
CS <sub>2</sub>	3(Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> )	1532,5	0,0062		5(Π <sub>u</sub> )	722,1	0,19
	2(Π <sub>u</sub> )	396,8	20	CCl <sub>4</sub>	3(F <sub>2</sub> )	795	0,09
HCN	3(E)	712	0,67		4(F <sub>2</sub> )	310	1500
	1(A)	3312	0,014	CCl <sub>3</sub> F	1(A <sub>1</sub> )	1085	0,061
H <sub>2</sub> O	2(A <sub>1</sub> )	1595	0,064		4(E)	846	0,072
	3(B <sub>1</sub> )	3756	0,015	CH <sub>4</sub>	3(F <sub>2</sub> )	3018,9	0,032
H <sub>2</sub> S	1(A <sub>1</sub> )	2614,6	10		4(F <sub>2</sub> )	1305,9	0,42
	2(A <sub>1</sub> )	1182,7	12,5	CH <sub>3</sub> Cl	4(E)	3041,8	0,18
N <sub>2</sub> O	1(A)	1299,8	0,080		1(A <sub>1</sub> )	2966,2	0,045
	3(E)	596,4	6,6		5(E)	1454,6	0,59
	2(A)	2276,5	0,0048	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1(A <sub>1</sub> )	1095	0,036
NO <sub>2</sub>	2(A <sub>1</sub> )	1621	0,0067		6(B <sub>1</sub> )	1152	0,05
O <sub>3</sub>	3(B <sub>1</sub> )	1042	0,125		8(B <sub>2</sub> )	915	0,039
SO <sub>2</sub>	3(B <sub>1</sub> )	1361,8	0,024	SF <sub>6</sub>	3(F <sub>1u</sub> )	932	0,026
	1(A <sub>1</sub> )	1151,4	0,29		2(F <sub>1u</sub> )	613	1
	2(A <sub>1</sub> )	517,7	1,1				

\*) Если нижний уровень является основным, то в столбце 2 обозначен номер колебания верхнего уровня и его симметрия.

газа. Соответствующая ему функция распределения по частотам имеет вид

$$a(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{Mc^2}{2\pi T}} \exp \left[ -\frac{Mc^2}{2T} \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\omega_0^2} \right]; \quad (2.17)$$

здесь  $\omega_0$  — частота, отвечающая центру линии,  $M$  — масса частицы,  $T$  — температура газа. Характерная доплеровская ширина линии имеет величину  $\sim \omega_0 \langle v \rangle / c$ , где  $\langle v \rangle$  — средняя скорость теплового движения частиц. При более высоких давлениях уширение становится ударным, т. е. создается столкновениями излучающей частицы с окружающими, в результате которых происходит изменение фазы излучаемой электромагнитной волны. В этом случае

$$a(\omega - \omega_0) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (2.18)$$

где  $\Delta$  — сдвиг линии,  $\gamma = N \langle \sigma v \rangle$  — ее ударная ширина ( $N$  — плотность возмущающих частиц,  $\sigma$  — полное сечение столкновения частиц,  $v$  — относительная скорость соударения). Угловые скобки означают усреднение по скоростям частиц. Полное сечение рассеяния  $\sigma$  отвечает потенциалу, равному разности двух потенциалов взаимодействия. Первый из них отве-

чает взаимодействию возмущающей частицы с излучающей частицей, находящейся в верхнем состоянии перехода, второй — ее взаимодействию с излучающей частицей в нижнем состоянии перехода. Выражение для сдвига спектральной линии мы не будем здесь приводить, поскольку его величина значительно меньше ширины линии и он практически не сказывается на характеристиках переноса излучения. Ударное уширение превосходит доплеровское, если плотность газа удовлетворяет условию

$$N \gg N_1 = \frac{\omega_0 \langle v \rangle}{c \langle \sigma v \rangle}. \quad (2.19)$$

Определим верхнюю границу диапазона плотностей газа, в котором основная часть контура линии описывается ударной теорией уширения. Определяющий вклад в уширение вносят столкновения с прицельным параметром  $\sim \sqrt{\sigma}$ . По условию ударной теории она применима к основной части линии, если характерное время  $1/\gamma$ , за которое создаются сдвиги частоты порядка ширины линии, много больше длительности таких столкновений. Отсюда получаем, что ударная теория уширения справедлива при условии

$$N \ll N_2 = \frac{1}{\sigma^{3/2}}. \quad (2.20)$$

Если выполнено обратное соотношение, то справедлива квазистатическая (статистическая) теория уширения. Она основана на предположении, что излучающая частица находится во внешнем квазистатическом поле, создаваемом неподвижными окружающими частицами. Это поле приводит к сдвигу энергетических уровней излучающей частицы. Как видно, такие предположения прямо противоположны исходным предположениям ударной теории уширения.

Крылья спектральных линий даже в том случае, когда в основной части линии работает ударный механизм уширения, описываются квазистатической теорией. Нетрудно показать, что ударная теория уширения справедлива лишь до сдвигов частоты, меньших  $\langle v \rangle / \sqrt{\sigma}$ . Для линий колебательно-вращательных переходов молекул эта величина составляет  $\sim 1-10 \text{ см}^{-1}$ .

В табл. II с целью дать представление о порядках величин приведены значения плотностей  $N_1$ ,  $N_2$ , определяемые по формулам (2.19), (2.20) для

Таблица II

Характеристики ударного уширения линий  
колебательно-вращательных переходов молекулы  $\text{CO}_2$  \*)

$\omega_0, \text{см}^{-1}$	Колебательный переход	$N_1, \text{см}^{-3}$	$N_2, \text{см}^{-3}$	$N_3, \text{см}^{-3}$
667,4	0110—0000	$10^{17}$	$2 \cdot 10^{20}$	$3 \cdot 10^{20}$
961	0001—1000	$10^{17}$	$10^{20}$	$2 \cdot 10^{20}$
1063,8	0001—0200	$2 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{20}$	$3 \cdot 10^{20}$
2349,2	0001—0000	$4 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{20}$	$3 \cdot 10^{20}$

\*) Здесь  $\omega_0$  — частота колебательного перехода, т. е. частота, отвечающая центру рассматриваемой полосы. Температура газа принимается равной 300 К.

колебательно-вращательных переходов молекул углекислого газа в атмосфере азота. Там же дано значение плотности  $N_3$ , при которой ударная ширина линии совпадает с расстоянием между соседними линиями и коэффициент поглощения становится плавной функцией частоты.

Как видно из табл. II, ударная теория уширения справедлива в широком диапазоне плотностей газа, значительно превышающем соответствующий диапазон для резонансных атомных линий. Эта особенность характерна для большинства колебательно-вращательных переходов молекул. Газовые плотности  $10^{17} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$  реализуются, с одной стороны, в атмосферах планет, с другой — во многих лабораторных экспериментах. Это в значительной степени стимулирует развитие экспериментальных исследований ударного контура линий инфракрасного молекулярного спектра. Основные экспериментальные методики базируются на измерении интегрального поглощения в отдельной спектральной линии, а также на прямом измерении контура линии при высоких давлениях газа или с помощью лазера. В табл. III приведены значения ударной полуширины линии

Таблица III

Ударная полуширина спектральных линий  
колебательно-вращательных переходов ряда молекул  
при комнатной температуре и атмосферном давлении ( $j \sim 10 \div 20$  \*)

Излучающая молекула	Энергия колебательного перехода, $\text{см}^{-1}$	Возмущающая частица	Полуширина линий $\gamma/2$ , $\text{см}^{-1}$	Излучающая молекула	Энергия колебательного перехода, $\text{см}^{-1}$	Возмущающая частица	Полуширина линий $\gamma/2$ , $\text{см}^{-1}$
CO	2143,1	He	0,05	N <sub>2</sub> O	2223	N <sub>2</sub>	0,08
		Ne	0,04			N <sub>2</sub> O	0,10
		Ar	0,04			Ar	0,03
		Kr	0,04			He	0,04
		Xe	0,04			Ar	0,02
		H <sub>2</sub>	0,07			Kr	0,04
		N <sub>2</sub>	0,05			Xe	0,06
		CO	0,05			He	0,05
		CO <sub>2</sub>	0,05			H <sub>2</sub>	0,07
		N <sub>2</sub>	0,08			N <sub>2</sub>	0,05
CO <sub>2</sub>	667,4 961	He	0,07	CH <sub>4</sub>	3018,9	O <sub>2</sub>	0,04
		N <sub>2</sub>	0,08			CH <sub>4</sub>	0,07
		CO <sub>2</sub>	0,12				
		N <sub>2</sub>	0,07				
	1064	CO <sub>2</sub>	0,10				

\*) Приведенные данные представляют собой усреднение по вращательным состояниям в указанном диапазоне. Точность этих данных  $\sim 20\%$ .

для колебательно-вращательных переходов ряда молекул линейной и сферической структуры <sup>21-34</sup>. Для всех рассмотренных случаев эти величины находятся в пределах одного порядка, что позволяет производить надежные оценки для тех случаев, где измерения отсутствуют.

### 3. МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛОС

Для того чтобы проанализировать особенности переноса инфракрасного излучения, связанные с резко осциллирующей структурой коэффициента поглощения молекулярного газа, необходимо иметь аналитическое представление для коэффициента поглощения в некоторой области частот. Эти представления опираются на модели полос, которые дают аналитические формулы для коэффициента поглощения как функции частоты. Практически используются две модели полос с различными модификациями. Первая из них — регулярная модель, или модель Эльзассера, предпола-

гает, что соседние спектральные линии находятся на одинаковом расстоянии друг от друга, а их интенсивности совпадают. В другой модели, которая носит название случайной модели или модели Гуди, считается, что расстояние между соседними линиями меняется случайным образом и задается статистическим законом. При этом имеется некоторый закон распределения линий по интенсивностям.

Регулярная и случайная модели относятся к двум предельным случаям в спектре молекул; в первом случае в законе расположения линий и распределения их по интенсивностям существует порядок, во втором случае он полностью отсутствует. Эти две модели полос мы и возьмем за основу при исследовании переноса инфракрасного излучения в молекулярной среде.

#### а) Регулярная модель полосы

Регулярная модель полосы впервые была предложена Эльзассером в 1938 г.<sup>35</sup>, и поэтому она часто употребляется в литературе под названием модели Эльзассера. Как видно из рис. 1, эта модель лучше всего подходит для описания колебательно-вращательных спектров линейных молекул. В своей наиболее простой трактовке она предполагает, что спектральные линии полосы одинаковы не только по интенсивности, но и по форме. В этом случае коэффициент поглощения газа может быть представлен в виде

$$k_{\omega} = S \sum_n a (\omega_0 + nd), \quad (3.1)$$

где  $S$  — интенсивность спектральной линии,  $d$  — разность частот соседних линий,  $\omega_0$  — частота центра полосы,  $n$  — номер линии. Как следует из этой формулы, коэффициент поглощения является периодической функцией частоты с периодом  $d$ . Если ширина отдельной спектральной линии велика по сравнению с расстоянием между соседними линиями, то вклад в коэффициент поглощения вносит много линий и суммирование в формуле (3.1) можно заменить интегрированием. С учетом соотношения  $\int a(\omega) d\omega = 1$  получаем:

$$k_{\omega} = \frac{S}{d}.$$

Особенно удобно использовать регулярную модель полосы при лоренцевской форме отдельной спектральной линии. В этом случае формула (3.1) допускает суммирование на основании теоремы Миттага-Лёфлера (см.<sup>36</sup>), что позволяет получить аналитическое выражение для коэффициента поглощения на данной частоте:

$$k_{\omega} = \frac{S\gamma}{2\pi} \sum_n \frac{1}{(\omega - \omega_0 - nd)^2 + (\gamma/2)^2} = \frac{S}{d} \frac{\operatorname{sh}(\pi\gamma/d)}{\operatorname{ch}(\pi\gamma/d) - \cos[2\pi(\omega - \omega_0)/d]}. \quad (3.2)$$

Согласно полученной формуле коэффициент поглощения имеет осцилляционную структуру. Максимумы коэффициента поглощения расположены в центрах соответствующих спектральных линий, а минимумы — посередине между соседними максимумами. Отношение максимальных значений коэффициента поглощения к минимальным составляет

$$\frac{\operatorname{ch}(\pi\gamma/d) + 1}{\operatorname{ch}(\pi\gamma/d) - 1} = \operatorname{cth}^2 \frac{\pi\gamma}{2d}.$$

Это отношение велико при малой ширине отдельной спектральной линии, когда  $\gamma \ll d$ , и имеет величину  $(2d/\pi\gamma)^2$ .

Регулярная модель может описывать и реальную ситуацию<sup>37</sup>. Пусть имеется газ, состоящий из линейных или сферически симметричных молекул, и полоса спектральных линий, которая отвечает рассматриваемому колебательному переходу, не перекрывается с другими полосами. Тогда спектр поглощения газа состоит из равноотстоящих линий (см. рис. 1) и, если близки интенсивности линий, определяющих величину коэффициента поглощения на данной частоте в формуле (3.1), то перенос излучения в таком слое газа хорошо описывается регулярной моделью.

В дальнейшем при исследовании регулярной модели мы основное внимание уделим лоренцовскому контуру отдельной спектральной линии, ибо этот случай имеет наибольшее практическое значение. Для лоренцовской формы спектральной линии критерий применимости регулярной модели полосы имеет вид

$$\frac{d \ln S(\omega)}{d\omega} \max(\gamma, d) \ll 1. \quad (3.3)$$

Продemonстрируем возможность использования регулярной модели полосы для определения характеристик переноса инфракрасного излучения в изотермическом плоском слое газа, состоящем из линейных молекул. Оптическая толщина слоя газа, которая позволяет определить все характеристики переноса инфракрасного излучения, в соответствии с формулой (3.2) равна

$$u(\omega) = \int_0^L k_\omega dx = \frac{S(\omega)L}{d} \frac{\text{sh}(\pi\gamma/d)}{\text{ch}(\pi\gamma/d) - \cos[2\pi(\omega - \omega_0)/d]}; \quad (3.4)$$

$L$  — размер слоя (для простоты считаем плотность молекул независимой от точки пространства). Как видно, оптическая толщина слоя осциллирует с изменением частоты и имеет две огибающих  $u_{\max}(\omega)$  и  $u_{\min}(\omega)$ , проходящие через максимумы и минимумы этой функции:

$$u_{\max}(\omega) = \frac{S(\omega)L}{d} \text{cth} \frac{\pi\gamma}{2d}, \quad u_{\min}(\omega) = \frac{S(\omega)L}{d} \text{th} \frac{\pi\gamma}{2d}. \quad (3.5)$$

Эти огибающие и являются характеристиками, на основе которых мы можем описать картину переноса инфракрасного излучения в слое газа. Введем частоту  $\omega_{\max}$ , при которой интенсивность  $S(\omega)$  имеет максимум. Тогда в качестве параметров, позволяющих разделить общую картину переноса на отдельные предельные случаи, удобно выбрать величины  $u_{\min}(\omega_{\max})$  и  $u_{\max}(\omega_{\max})$ . Характерные значения плотностей  $N_4$  и  $N_5$ , отвечающие условиям  $u_{\min}(\omega_{\max}) = 1$  и  $u_{\max}(\omega_{\max}) = 1$  для Р- и R-ветвей колебательных переходов молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  в атмосфере Земли, представлены в табл. IV.

Если  $u_{\max}(\omega_{\max}) \ll 1$ , то слой газа по всей области частот оптически прозрачен. Этот случай достаточно прост, ибо во всех используемых формулах можно положить  $u(\omega) \ll 1$  и все задачи для этого случая легко решаются. Формула (2.7) дает для эквивалентной ширины молекулярной полосы

$$W = S_0 L; \quad (3.6)$$

$S_0$  — интегральная интенсивность молекулярной полосы, равная сумме интенсивностей всех спектральных линий. Выражение (3.6) сохраняет свой вид для молекул любой структуры, если оптическая толщина слоя газа в центрах наиболее интенсивных линий значительно меньше единицы.

Сосредоточим теперь внимание на предельно противоположном случае  $u_{\max}(\omega_{\max}) \gg 1$ , когда в некотором интервале частот имеется полное поглощение фотонов в слое газа. Далее рассмотрим ситуацию, когда

ширина отдельной спектральной линии много меньше расстояния между соседними линиями ( $\gamma \ll d$ ) и оптическая толщина слоя как функция частоты резко осциллирует. Этот случай представляет наибольший интерес \*). Рассматриваемую область параметров можно разбить на две

Таблица IV

Характерные значения плотностей молекулярных компонент, отвечающие различным предельным случаям процесса переноса излучения в условиях земной атмосферы

Колебательный переход	$\omega_0 = \text{CO}_2, 667,4 \text{ см}^{-1}$	$\omega_0 = \text{CO}_2, 2349,6 \text{ см}^{-1}$	$\omega_0 = \text{CH}_4, 1305,9 \text{ см}^{-1}$	$\omega_0 = \text{CH}_4, 3089 \text{ см}^{-1}$
$N_4, \text{ см}^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{14}$	$10^{13}$	$6 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15}$
$N_5, \text{ см}^{-3}$	$4 \cdot 10^{12}$	$2,5 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^{10}$

в зависимости от величины  $u_{\min}(\omega_{\max})$ . Если  $u_{\min}(\omega_{\max}) \ll 1$ , то сильное поглощение имеет место только вблизи максимумов отдельных линий, где оптическая толщина слоя, согласно (3.2), равна

$$u(\omega) = \frac{u_{\max}(\omega)}{1 + [2(\omega - \omega_n)/d]^2}. \quad (3.7)$$

Здесь  $\omega_n$  — частота, отвечающая центру  $n$ -й линии. Отсюда из основания формулы (2.3) находим для функции поглощения слоя газа в рассматриваемой области частот:

$$A_n^*(\omega) = \frac{\gamma}{d} \sqrt{\pi u_{\max}(\omega)} \equiv 2 \sqrt{\frac{u_{\min}(\omega)}{\pi}}. \quad (3.8)$$

Эта зависимость может быть получена из простых соображений. Фотон поглощается в узкой области частот, где  $u(\omega) \gtrsim 1$ . Ширина этой области частот в окрестности максимума линии поглощения, согласно формуле (2.4) составляет по порядку величины  $\Delta\omega \sim \gamma \sqrt{u_{\max}(\omega)}$ . Поскольку расстояние между соседними линиями равно  $d$ , то функция поглощения фотона — вероятность попадания в область частот шириной  $\Delta\omega$  — равна по порядку величины  $A \sim \Delta\omega/d \sim (\gamma/d) \sqrt{u_{\max}(\omega)}$ , что подтверждает формулу (3.8).

Для нахождения эквивалентной ширины полосы в рассматриваемом предельном случае мы должны сложить ширины отдельных областей поглощения в окрестности каждого максимума. В результате получаем для эквивалентной ширины полосы:

$$W = \sum_n \Delta\omega_n = \int \Delta\omega_n \frac{d\omega}{d} \sim \int \sqrt{u_{\min}(\omega)} d\omega.$$

Величина  $\Delta\omega_n$  представляет собой эквивалентную ширину отдельной линии. Легко видеть, что в рассматриваемом случае, когда  $u_{\min}(\omega_{\max}) \ll 1$ ,  $\Delta\omega_n$  значительно меньше  $d$ . Более строгий подход дает для эквивалентной ширины полосы  $W$  в случае линейных и сферически симметричных молекул

$$\frac{\hbar W}{2 \sqrt{BT}} = C_W \sqrt{u_{\min}(\omega_{\max})}. \quad (3.9)$$

\*) Будем рассматривать только Р- и R-ветви спектров, поскольку, как показано в <sup>38</sup>, Q-ветвь сказывается на эквивалентной ширине полосы только тогда, когда  $u_{\max}(\omega_{\max}) \lesssim 1$ .

Такая же формула справедлива и для эквивалентной ширины полосы  $\bar{W}$ , усредненной по углам вылета фотонов из слоя газа и определяющей таким образом результирующий поток мощности его излучения. Значения коэффициента  $C$  даны в табл. V. Как видно, зависимость эквивалентной ширины полосы от параметров задачи согласуется с проведенной оценкой. Отметим, что эквивалентная ширина полосы излучения  $\bar{W}$  больше, чем эквивалентная ширина полосы поглощения  $W$ , ибо рассматриваемое поглощение отвечает распространению фотона перпендикулярно к слою газа, тогда как излучение имеет место под разными углами, что соответствует более высоким значениям эффективной толщины слоя.

Таблица V

Значения коэффициента  $C$   
в формуле (3.9)

	Линейные молекулы	Сферически- симметрич- ные молекулы
$C_W$	3,55	3,72
$C_{\bar{W}}$	4,73	4,96

Рассмотренный случай  $u_{\min}(\omega_{\max}) \ll 1$  известен под названием модели изолированных линий, ибо в этом случае поглощение и излучение слоя газа сосредоточено в отдельных неперекрывающихся областях частот вблизи центров соответствующих спектральных линий. Модель изолированных линий можно использовать и для молекул произвольной структуры, если эквивалентная ширина линий значительно меньше среднего расстояния между соседними линиями. При этом эквивалентная ширина полосы определяется соотношением

$$W = \sum_n \Delta\omega_n. \quad (3.10)$$

В случае ударного и доплеровского уширения эквивалентная ширина линии равна<sup>5</sup>

$$\Delta\omega_n = \begin{cases} \gamma \sqrt{\pi u_{\max}}, & \text{ударное уширение,} \\ \gamma_D \sqrt{\frac{\ln u_n \max}{\ln 2}}, & \text{доплеровское уширение;} \end{cases} \quad (3.11)$$

здесь  $\gamma_D$  — доплеровская ширина линии,  $u_{n\max} \gg 1$  — оптическая толщина слоя газа в центре линии.

Вернемся к молекулам линейной структуры и проанализируем другой предельный случай, когда  $u_{\min}(\omega_{\max}) \gg 1$ . В этом случае для функции поглощения имеем выражение

$$A(\omega) = \operatorname{erf} \sqrt{u_{\min}(\omega)}, \quad u_{\max}(\omega) \gg 1, \quad (3.12)$$

где  $\operatorname{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-t^2} dt$ . Как видно, в области частот, для которых

$u_{\min}(\omega) \gg 1$ , функция поглощения равна единице. В области частот, где  $u_{\min}(\omega) \ll 1$ ,  $u_{\max}(\omega) \gg 1$ , эта величина дается формулой (3.8) и определяется поглощением вблизи центра соответствующего перехода.

Эквивалентную ширину полосы в данном случае можно оценить, как и ранее, складывая ширины отдельных участков, для которых  $u(\omega) \gg 1$ . Тогда эквивалентная ширина полосы будет составлена из участка, для которого  $u_{\min}(\omega) \gg 1$ , и отдельных интервалов частот в окрестности соответствующих переходов в области частот, где  $u_{\min}(\omega) \ll 1$ ,  $u_{\max}(\omega) \gg 1$ . Анализ показывает, что при условии  $u_{\min}(\omega_{\max}) \gg 1$  основной вклад в эквивалентную ширину полосы вносит первая область. Таким образом, последняя есть ширина области, границы которой могут быть найдены

из соотношения

$$u_{\min}(\omega_{\text{гр}}) \sim 1. \quad (3.13)$$

Рассматриваемая связь имеет простой вид, когда на краях области поглощения интенсивность линии резко изменяется с частотой, т. е.

$$\left. \frac{d \ln S(\omega)}{d \ln \omega} \right|_{\omega=\omega_{\text{гр}}} \gg 1. \quad (3.14)$$

В этом случае мы можем воспользоваться асимптотическим соотношением для  $u_{\min}(\omega)$ . Это дает для положения граничной частоты полосы

$$u_{\min}(\omega_{\text{гр}}) = 0,14, \quad \text{причем } W = 2\omega_{\text{гр}}. \quad (3.15)$$

Аналогичным образом

$$\bar{W} = 2\omega_{\text{гр}}, \quad \text{где } u_{\min}(\omega_{\text{гр}}) = 0,085. \quad (3.16)$$

Отметим, что в случае излучения и поглощения линейных молекул, вращательные уровни которых заселены в соответствии с распределением Больцмана, критерий (3.14) имеет вид

$$\hbar W \gg 2\sqrt{BT}, \quad (3.17)$$

так что граница полосы излучения и поглощения определяется хвостом функции распределения молекул по вращательным состояниям. При  $B \ll T$  критерий (3.17) имеет место и для молекул типа сферического волчка. В этом случае эквивалентная ширина полосы также определяется формулами — (3.15) и (3.16).

В качестве демонстрации результатов теории на рис. 2 проводится сравнение теории и эксперимента<sup>39, 40</sup> для эквивалентной ширины основной колебательно-вращательной полосы молекулы СО при  $T = 300$  К (в условиях эксперимента  $u_{\max}(\omega_{\max}) \gg 1$ , поэтому  $W$  зависит только от  $u_{\min}(\omega_{\max})$ ). Максимальное расхождение между экспериментом и расчетом составляет  $\sim 10\%$ . Это расхождение можно отнести как к неточности эксперимента, так и к ошибке теории, связанной прежде всего с неопределенностью в величине ударной ширины линии  $\gamma$ . В проиллюстрированном здесь расчете  $\gamma$  считалось одинаковой для всех линий и равной  $0,16 \text{ см}^{-1}$  при атмосферном давлении. На самом деле она меняется с увеличением вращательного момента  $j$  от  $0,20 \text{ см}^{-1}$  до  $0,10 \text{ см}^{-1}$ . Это обстоятельство ограничивает точность расчета величиной  $5\text{--}10\%$ . Учет зависимости вращательной постоянной от колебательного состояния дает еще меньшую погрешность.

Рис. 2. Эквивалентная ширина основной колебательно-вращательной полосы молекулы СО при  $T = 300$  К в атмосфере азота.

$N_0$  — плотность молекул СО,  $N$  — плотность молекул азота,  $L$  — длина пути, проходимого излучением. 1 — регулярная модель, 2 — случайная модель, 3 — расчет по методу Эдвардса и Менарда<sup>40</sup>, 4 — экспериментальные данные<sup>40</sup>, 5 — эксперимент<sup>39</sup>.

Рис. 2. Эквивалентная ширина основной колебательно-вращательной полосы молекулы СО при  $T = 300$  К в атмосфере азота. На графике по оси абсцисс отложено произведение  $N_0 N L$  на  $10^{40} \text{ см}^{-5}$ , а по оси ординат — эквивалентная ширина  $W$  в  $\text{см}^{-1}$ . Показаны пять кривых: 1 — регулярная модель (сплошная линия), 2 — случайная модель (пунктирная линия), 3 — расчет по методу Эдвардса и Менарда (кривая с открытыми кругами), 4 — экспериментальные данные (кривая с крестами), 5 — эксперимент (кривая с точками). Все кривые показывают монотонное увеличение ширины с ростом  $N_0 N L$ .



б) С л у ч а й н а я м о д е л ь п о л о с ы

Другой распространенной моделью полосы спектральных линий является случайная, или статистическая, модель, предложенная Гуди <sup>41</sup>. Она основана на предположении, что в некотором интервале частот спектральные линии размещаются друг относительно друга случайным образом. Физически такая модель подходит для описания молекулярных спектров, имеющих сложную нерегулярную структуру — например, спектров молекул типа асимметрического волчка. Кроме того, случайная модель является приближенным, но достаточно точным способом расчета характеристик молекулярного излучения в некоторых других случаях — в частности, при наличии перекрывания нескольких регулярных полос.

Рассмотрим два подхода к случайной модели. Первый из них, развитый Гуди <sup>3, 41</sup>, состоит в следующем. Будем считать, что в рассматриваемом интервале частот положение отдельной линии не зависит от положения остальных линий, а форма и ширина всех линий одинакова. Тогда в случае  $n$  линий, приходящихся на интервал частот  $\Delta\omega$ , получим следующее выражение для функции поглощения:

$$A = 1 - \frac{\int_{-\frac{\Delta\omega}{2}}^{\frac{\Delta\omega}{2}} \dots \int_{-\frac{\Delta\omega}{2}}^{\frac{\Delta\omega}{2}} d\omega_1 \dots d\omega_n \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \prod_i P_i(S_i) e^{-S_i L a(\omega_i)} dS_i}{\int_{-\frac{\Delta\omega}{2}}^{\frac{\Delta\omega}{2}} \dots \int_{-\frac{\Delta\omega}{2}}^{\frac{\Delta\omega}{2}} d\omega_1 \dots d\omega_n \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \prod_i P(S_i) dS_i}; \quad (3.18)$$

здесь  $a(\omega_i)$  — форма линии,  $P(S_i)$  — функция распределения линий по интенсивностям, т. е.  $P(S_i) dS_i$  есть вероятность того, что интенсивность  $i$ -й линии имеет величину от  $S_i$  до  $S_i + dS_i$ . При этом считается, что центр первой линии лежит в интервале частот  $\omega_1, \omega_1 + d\omega_1$ ; центр второй линии — в интервале частот  $\omega_2, \omega_2 + d\omega_2$  и так далее до  $n$ -й линии.

С учетом того, что  $\int_0^\infty P(S_i) dS_i = 1$ , а  $n$  интегралов в числителе формулы (3.18) одинаковы, (3.18) преобразуется к виду

$$A = 1 - \left[ \frac{1}{\Delta\omega} \int_{-\frac{\Delta\omega}{2}}^{\frac{\Delta\omega}{2}} d\omega \int_0^\infty dS P(S) \exp(-SLa(\omega)) \right]^n. \quad (3.19)$$

Считая, что ширина рассматриваемого интервала частот значительно больше ширины спектральной линии, изменим порядок интегрирования в (3.19). Переходя к пределу  $n \rightarrow \infty$ , получим:

$$A = 1 - \exp \left[ -\frac{1}{d} \int_0^\infty P(S) W(S) dS \right], \quad (3.20)$$

где  $W(S) = \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - \exp(-Sa(\omega)L)] d(\omega - \omega_0)$  — эквивалентная ширина спектральной линии,  $\omega_0$  — частота, соответствующая центру линии,  $d$  — среднее расстояние между линиями. Для полосы, состоящей из линий одинаковой интенсивности и лоренцовского контура, в предельном случае  $u_{\max} = 2SL/\pi\gamma \gg 1$ , отвечающем большой оптической толщине слоя

газа в центрах линий, функция поглощения равна

$$A = 1 - \exp \left( -2 \sqrt{\frac{u_{\min}}{\pi}} \right). \quad (3.21)$$

Если при этом  $u_{\min} = (\pi\gamma/2d)^2 u_{\max} \ll 1$ , то  $A = 2\sqrt{u_{\min}/\pi}$ , что в точности совпадает с результатом регулярной модели Эльзассера (3.8), полученным при аналогичных предположениях. Такое совпадение вполне естественно, поскольку при  $u_{\max} \gg 1$ ,  $u_{\min} \ll 1$  поглощение в полосе складывается из поглощения в отдельных неперекрывающихся линиях. Поэтому результат не зависит от используемой модели. Параметр  $u_{\min}$ , который в регулярной модели является оптической толщиной слоя газа в минимумах функции  $k_{\omega}$ , здесь не имеет такого смысла, а представляет собой лишь некую среднюю, эффективную оптическую толщину слоя в промежутках между спектральными линиями.

Достоинством случайной модели является возможность выразить интегральные характеристики молекулярного излучения в полосе через эквивалентную ширину отдельной спектральной линии. Поэтому случайная модель удобна при рассмотрении переноса излучения в молекулярных полосах с нелоренцовским контуром спектральной линии и при наложении нескольких молекулярных полос, когда другие методы расчета весьма трудоемки.

Используем другой подход к рассматриваемому кругу задач и, в частности, к случайной модели. Перейдем на другой язык и введем функцию распределения  $f_{\omega}(u)$  по оптической толщине исследуемого слоя газа<sup>42-45</sup>. Величина  $f(u) du$  представляет собой вероятность того, что оптическая толщина слоя лежит в интервале от  $u$  до  $u + du$ .

Чтобы продемонстрировать возможности данного метода, вернемся сначала к рассмотренному ранее случаю регулярной модели и лоренцовой форме линии. Формулу для оптической толщины слоя как функции частоты представим в виде

$$u(\omega) = u_{\max} \frac{\operatorname{ch}(\pi\gamma/d) - 1}{\operatorname{ch}(\pi\gamma/d) - \cos[2\pi(\omega - \omega_0)/d]}.$$

При этом

$$f_{\text{per}}(u) du = \frac{2 d\omega}{d}, \quad 0 \leq \omega - \omega_0 - nd \leq \frac{d}{2}.$$

Мы использовали тот факт, что вероятность случайным образом попасть в заданный интервал частот пропорциональна величине этого интервала. На основе двух последних соотношений можно найти выражение для  $f_{\text{per}}$  в рассматриваемом случае<sup>43</sup>.

$$f_{\text{per}}(u) = \frac{1}{\pi u} \sqrt{\frac{u_{\min} u_{\max}}{(u_{\max} - u)(u - u_{\min})}} \quad (3.22)$$

при  $u_{\min} \leq u \leq u_{\max}$ . При других значениях  $u$  функция  $f_{\text{per}}(u) = 0$ .

Данный подход, конечно, ничего не дает в условиях применимости регулярной модели, где задача решается точно. Но он удобен для получения приближенных результатов в случае, когда картина положения центров линий и чередования их интенсивностей достаточно громоздка. В рамках случайной модели функция распределения по оптической толщине  $f_{\text{сл}}(u)$  может быть найдена<sup>44, 45</sup> на основе метода, разработанного в квазистатической теории уширения спектральных линий<sup>46</sup>. Вывод выражения для  $f_{\text{сл}}(u)$  дан в Приложении. Здесь мы приведем окончательный результат для совокупности линий одинаковой интенсивности и формы,

который будем использовать в дальнейшем:

$$f_{\text{сл}}(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -itu - \frac{1}{d} \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - \exp(itSLa(\omega))] d(\omega - \omega_0) \right\} dt. \quad (3.23)$$

При этом функция поглощения в молекулярной полосе определяется соотношением

$$A = \int_0^{\infty} [1 - \exp(-u)] f_{\text{сл}}(u) du. \quad (3.24)$$

Интегрируя в (3.24) по  $du$  и выражая интеграл по  $dt$  через вычет в полюсе  $t = i$ , получим для функции поглощения формулу (3.21). Таким образом,

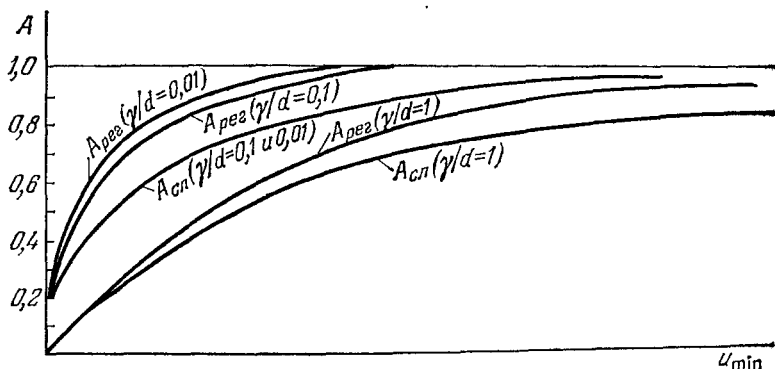


Рис. 3. Зависимость функции поглощения регулярной и случайной моделей от параметра  $u_{\text{min}}$  при различных значениях отношения  $\gamma/d$ .

оба подхода к случайной модели дают одинаковый результат. Это вполне естественно, поскольку в их основе заложены одни и те же физические предположения.

В наиболее интересной для молекулярного газа области значений параметров  $u_{\text{max}} = 2SL/\pi\gamma \gg 1$ ,  $\gamma \ll d$ . В этом случае функция  $u_{\text{min}} f(u, u_{\text{min}})$  зависит только от одного параметра  $u/u_{\text{min}}$ . При  $u_{\text{min}} \ll 1$  поглощение в основном определяется областью частот, где оптическая толщина значительно больше  $u_{\text{min}}$ . В этой области функции распределения для обеих моделей совпадают и равны

$$f(u) = \frac{u_{\text{min}}^{1/2}}{\pi u^{3/2}}. \quad (3.25)$$

При других значениях параметров  $f_{\text{сл}}(u) < f_{\text{рег}}(u)$ .

Сравнение функций поглощения регулярной и случайной моделей, проиллюстрированное на рис. 3<sup>5</sup>, указывает на их незначительное различие. В области значений параметров  $u_{\text{max}} \gg 1$  и  $\gamma/d \ll 1$  это сравнение особенно наглядно, так как функции поглощения зависят только от одного параметра  $u_{\text{min}}$ . При  $u_{\text{min}} \ll 1$  и  $u_{\text{min}} \gg 1$   $A_{\text{рег}} = A_{\text{сл}}$ , а при промежуточных значениях  $u_{\text{min}}$   $A_{\text{сл}}$  несколько меньше  $A_{\text{рег}}$ . Максимальное различие достигается при  $u_{\text{min}} = 1,27$ , когда  $A_{\text{рег}} = 0,9$ , а  $A_{\text{сл}} = 0,72$ . Тот факт, что функция поглощения регулярной модели больше функции поглощения случайной модели, можно объяснить следующим образом. При хаотическом распределении спектральных линий в полосе существует

вероятность того, что в некотором выделенном интервале частот расстояние между соседними линиями будет больше среднего расстояния между ними во всей рассматриваемой области частот. В то же время в другом таком же интервале линии будут расположены более тесно. Таким образом, при значении параметра  $u_{\min}$  для всей полосы порядка единицы функция поглощения в первом интервале существенно уменьшится, а во втором — незначительно возрастет по сравнению с тем случаем, когда расстояние между соседними линиями в обоих интервалах совпадает со средним расстоянием между соседними линиями по всей полосе. Это обстоятельство и приводит к тому, что функция поглощения при хаотическом распределении линий в полосе несколько меньше функции поглощения при упорядоченном расположении линий.

Близость результатов регулярной и случайной моделей указывает на возможность использования последней даже при исследовании процесса переноса излучения в молекулярных полосах, имеющих регулярную

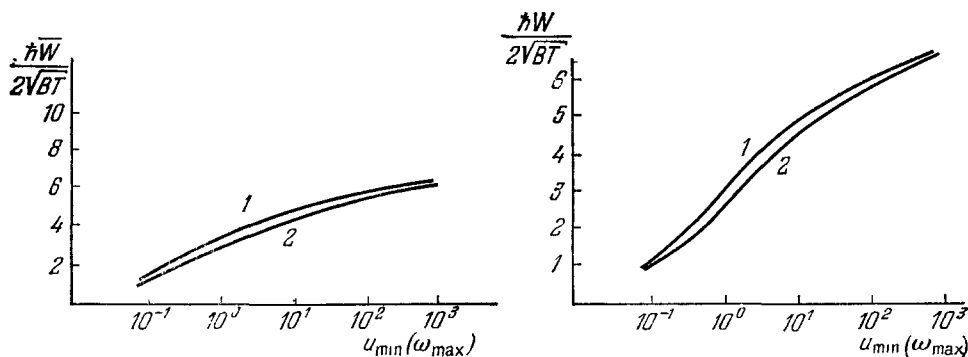


Рис. 4. Эквивалентная ширина отдельной колебательно-вращательной полосы линейных молекул.

1 — регулярная модель, 2 — случайная модель.  $W$  — эквивалентная ширина полосы (рис. а),  $\bar{W}$  — эквивалентная ширина полосы, усредненная по углам вылета фотонов из слоя газа (рис. б).

структуру. Так, например, в случае линейных молекул можно считать, что в интервале частот, содержащем большое число линий примерно одинаковой интенсивности, эти линии расположены хаотически. Интенсивность же линий медленно меняется с частотой в соответствии с формулой (3.3).

Нам представляется удобным использование случайной модели в различных задачах теории переноса инфракрасного излучения, в частности, для молекулярных полос с нелоренцовым контуром спектральной линии и при перекрытии нескольких регулярных полос. Это позволяет за счет некоторой потери точности решать громоздкие задачи, опираясь на аналитические методы и простейшую вычислительную технику, что особенно удобно, когда важен полуколичественный ответ на поставленный вопрос. Выше была оценена ошибка, связанная с использованием случайной модели при определении функции поглощения. Она не превышает 20 %. Такой же вывод можно сделать и при сравнении эквивалентной ширины отдельной колебательно-вращательной полосы, вычисленной на основе случайной и регулярной моделей в условиях применимости последней (см. рис. 4)<sup>44, 45</sup>. Поскольку регулярная и случайная модели отражают два предельных случая — порядок и беспорядок в спектре молекул, то расхождение между этими моделями должно быть большим, чем расхождение между одной из них и некоторым реальным случаем. Тем самым последовательное использование случайной модели при решении реальной задачи

ведет к ошибке, меньшей 20 %. Отметим, что точность используемых параметров, характеризующих ширину и форму спектральных линий, может быть сравнима с этой величиной. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты случайной модели для эквивалентной ширины основной колебательно-вращательной полосы молекулы СО. Как видно, они близки к результатам регулярной модели и данным эксперимента.

Используем случайную модель для определения эквивалентной ширины совокупности пересекающихся колебательно-вращательных полос линейных молекул с линиями лоренцовского контура. Будем, как и раньше, считать, что в достаточно узком интервале частот внутри каждой полосы линии расположены хаотически, среднее расстояние между ними значительно больше их ширины, а оптическая толщина слоя газа в центрах линий велика <sup>44, 45</sup>. В рамках случайной модели эквивалентная ширина совокупности таких полос определяется таким же образом, как и для отдельной полосы. Действительно, воспользовавшись формулой (П.4) (см. приложение) для функции  $f_{cl}(u)$  и взяв закон распределения линий по интенсивностям в виде

$$P(S) = \sum_k \frac{d}{d_k} \delta(S - S_k)$$

( $S_k$  и  $d_k$  — интенсивность линий и среднее расстояние между линиями в  $k$ -й полосе), получаем из (3.24) для функции поглощения

$$A(\omega) = 1 - \exp \left[ -2 \sum_k \sqrt{\frac{u_{k \min}(\omega)}{\pi}} \right],$$

где  $u_{k \min}$  — параметр  $u_{\min}$  для  $k$ -й полосы. Таким образом, все формулы случайной модели для средних спектральных характеристик в отдельной полосе сохраняют свой вид и в рассматриваемом случае, если сделать замену

$$\sqrt{u_{\min}(\omega)} \rightarrow \sum_k \sqrt{u_{k \min}(\omega)}.$$

Если максимальное значение параметра  $u_{\min}$  для каждой полосы значительно меньше единицы, то искомая эквивалентная ширина равна сумме ширин всех полос, каждая из которых определяется формулой (3.9). В обратном случае, когда имеются частоты, для которых  $u_{\min}(\omega) \gg 1$ , при получении результата можно воспользоваться асимптотическим соотношением. При этом эквивалентная ширина полосы  $W$  совпадает с шириной области частот, в которой

$$\sum_k \sqrt{u_{k \min}(\omega)} \geq 0,50. \quad (3.26)$$

Аналогичные результаты получаются и для ширины полосы излучения  $\overline{W}$ , с той разницей, что в последнем случае численный коэффициент в правой части (3.26) равен 0,39.

Заметим, что при расчете потоков мощности излучения в случае перекрывания нескольких полос используемая характеристика  $W$  — эквивалентная ширина полосы — может потерять практический смысл. Мы ввели эту величину для определения потока мощности излучения, испускаемого слоем газа, предполагая, что ширина полосы мала по сравнению с частотой перехода и величиной  $T/\hbar$ . При наложении нескольких полос это соотношение может нарушиться. Тогда результирующий поток мощности инфракрасного излучения, испускаемого слоем газа, равен

$$J = \int e_{\omega} d\omega; \quad (3.27)$$

здесь  $e_\omega$  — по-прежнему спектральная плотность потока излучения с поверхности абсолютно черного тела заданной температуры, а интеграл берется по области частот, в которой  $\sum_k \sqrt{u_{k \min}(\omega)} \geq 0,39$ .

На рис. 5 представлены экспериментальные данные<sup>47</sup> и результаты случайной модели для эквивалентной ширины полосы 15 мкм молекулы  $\text{CO}_2$  при  $T = 300$  К. При расчете учитывались полосы восьми колебательных переходов с нулевыми частотами 667,4; 618; 721; 741,7; 587,3; 791,5; 667,7 и 647  $\text{см}^{-1}$ . Времена спонтанного излучения для этих переходов взяты из<sup>48</sup>.

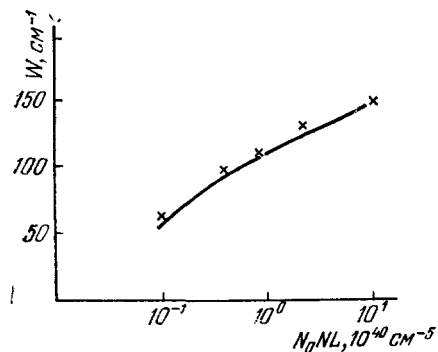


Рис. 5. Эквивалентная ширина полосы 15 мкм молекулы  $\text{CO}_2$  при  $T = 300$  К в атмосфере азота.

$N_0$  и  $N$  — плотности молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ,  $L$  — длина пути, проходимого излучением,  $\times$  — данные эксперимента<sup>47</sup>.

Стремление максимально приблизить регулярную и случайную модели к реальной ситуации и использовать их для практических расчетов привело к появлению в литературе большого числа модификаций этих моделей. Многие из этих модификаций (например,<sup>49–51</sup>) составляют основу полуэмпирических методов. Они достаточно полно описаны в монографиях и обзорах (см., например,<sup>3, 10</sup>) и в данном обзоре не рассматриваются. Отметим только, что продемонстрированный выше способ определения эквивалентной ширины полосы по своей идеологии сходен с методом<sup>52–55</sup>. Последний предполагает, что в достаточно узком интервале частот ли-

нии расположены хаотически, а распределение их интенсивностей носит экспоненциальный характер. Найденная при таких предположениях функция поглощения интегрируется затем по частоте с учетом истинных или эмпирических зависимостей  $u_{\min}(\omega)$  и  $u_{\max}(\omega)$ . Хотя метод Эдвардса и Менарда не отражает реальной ситуации в спектрах линейных молекул, он дает результаты, близкие к данным эксперимента (см. рис. 2). Недостаток этого метода состоит в том, что в достаточно сложных ситуациях (например, при пересечении нескольких полос) его результат содержит ряд эмпирических параметров, восстановить которые можно только из сравнения данных расчета и эксперимента.

#### 4. МОДЕЛИ ПОЛОС В ЗАДАЧАХ О ПЕРЕНОСЕ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В реальных условиях очень часто объектом исследования является неоднородный по температуре молекулярный газ или молекулярный газ, в котором отсутствует термодинамическое равновесие по колебательным степеням свободы. При этом, естественно, физическая картина процесса переноса излучения усложняется и возрастает ценность регулярной и случайной моделей полос спектральных линий как способа анализа этой картины. Возможность получить на их основе надежный количественный результат в аналитическом или полуаналитическом виде облегчается наличием в реальной ситуации характерных малых параметров. Таким параметром может быть, в частности, относительное изменение температуры в слое газа или отношение скоростей тушения колебательного и вращательного возбуждения молекул.

Неоднородность по температуре или отсутствие локального термодинамического равновесия характерны для атмосферы Земли и других пла-

нет. Поэтому в заключение обзора дается анализ некоторых проблем физики атмосферы, который показывает возможности аналитических методов, использующих модели полос, для решения конкретных задач.

#### а) Излучение неоднородного по температуре молекулярного газа

Рассмотрим излучение термодинамически равновесного плоского слоя газа, все параметры которого зависят только от координаты, перпендикулярной его поверхности. Будем считать, что зависимость температуры от этой координаты задана и не меняется со временем, а характерное изменение температуры в слое значительно меньше самой температуры. Если поглощение излучения в газе обусловлено колебательно-вращательными переходами из основного колебательного состояния молекул, то неоднородности температуры внутри слоя газа практически не сказываются на величине эквивалентной ширины полосы  $W$ , ответственной за поглощение внешнего излучения. Вариация температуры в этом случае приведет лишь к незначительному изменению оптической толщины слоя газа. Зависимость же эквивалентной ширины полосы от оптической толщины является достаточно плавной. Если в переносе излучения активно участвует большое число колебательно-возбужденных состояний молекул, то коэффициент поглощения газа заметно зависит от координаты. В этом случае влияние неоднородности температуры газа на эквивалентную ширину полосы может быть очень существенным.

В литературе <sup>3, 9, 10</sup> рассмотрено достаточно много приближенных методов расчета поглощения излучения в неоднородной газовой среде. Один из наиболее удачных способов — приближение Куртиса — Годсона <sup>56</sup> характеризует неоднородный оптический путь с помощью двух параметров: среднего давления и среднего количества поглощающих молекул. Это означает, что поглощение отдельной линией в неоднородной среде заменяется поглощением в однородной среде. Подбор средней ширины и интенсивности линии производится сравнением приближенного результата с точным в пределе большой и малой оптической толщины слоя газа в центре линии.

Продемонстрируем метод Куртиса — Годсона на примере отдельной линии лоренцовского контура. В этом случае эквивалентная ширина линии определяется выражением

$$W_L = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ 1 - \exp \left( - \int_0^L \frac{S(x) \gamma(x) dx}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma(x)/2)^2} \cdot \frac{1}{2\pi} \right) \right] d(\omega - \omega_0), \quad (4.1)$$

где зависимости интенсивности и ширины линии от координаты  $S(x)$  и  $\gamma(x)$  связаны с изменением температуры и плотности поглощающих молекул внутри слоя газа в направлении распространения излучения,  $L$  — длина пути, проходимого излучением в газе. В предельных случаях большой и малой оптической толщины слоя в центре спектральной линии

эквивалентная ширина линии  $W_L$  равна соответственно  $\sqrt{2 \int_0^L S(x) \gamma(x) dx}$

и  $\int_0^L S(x) dx$ . Заменяя в (4.1)  $S(x)$  и  $\gamma(x)$  некоторыми средними значениями  $\bar{S}$  и  $\bar{\gamma}$  получим для  $W_L$  стандартную формулу (см., например, <sup>3, 5</sup>). Сопоставляя ее с приведенными здесь точными выражениями в предельных случаях, определим искомые средние значения интенсивности и

ширины линии:

$$\begin{aligned}\bar{S} &= \frac{1}{L} \int_0^L S(x) dx, \\ \bar{\gamma} &= \int_0^L S(x) \gamma(x) dx / \int_0^L S(x) dx.\end{aligned}\quad (4.2)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть поглощение излучения в неоднородной газовой среде за счет линии лоренцовского контура и молекулярных полос регулярной и случайной структуры. В настоящее время, помимо метода Куртиса — Годсона, разработаны также многопараметрические приближения. Кроме того, известен ряд полуэмпирических способов расчета переноса излучения в неоднородной атмосфере. Они достаточно подробно освещены в монографии Гуди<sup>3</sup>, и мы не будем здесь на них останавливаться.

Влияние неоднородности температуры на интенсивность излучения молекулярного газа существенно даже в том случае, когда это излучение обусловлено переходами между основным и первыми возбужденными колебательными состояниями молекул. Поток мощности излучения любого выделенного изотермического объема газа пропорционален спектральной плотности излучения абсолютно черного тела  $e_\omega(T)$ , которая при  $\hbar\omega \gg T$  экспоненциально зависит от температуры ( $e_\omega \sim \exp(-\hbar\omega/T)$ ), так что даже небольшие вариации температуры внутри слоя газа заметно отражаются на характеристиках его излучения.

Недостатком полуэмпирических модификаций является то, что при всяком таком усложнении задачи мы теряем представление о точности результата. В этом отношении удобен использованный выше подход, который основан на сравнении результатов двух физически противоположных моделей — регулярной и случайной. Продемонстрируем это, определив среднюю спектральную плотность потока мощности излучения плоского слоя молекулярного газа на данной частоте под прямым углом к его границе. Используя подход, основанный на функции распределения по оптической толщине, запишем спектральную плотность в виде

$$I_\omega = 2 \int_0^\infty f(u) du \int_0^u e_\omega[T(x)] \exp(-u'(x)) du'(x), \quad (4.3)$$

где  $f(u)$  — соответствующая функция распределения,  $u'(x)$  — оптическая толщина слоя газа от точки  $x$  до границы, через которую выходит излучение. Эта формула вытекает из определения потока мощности излучения под прямым углом. Внутренний интеграл представляет собой искомую спектральную плотность при оптической толщине слоя  $u$ . Второй интеграл означает усреднение по оптической толщине. При постоянной тем-

пературе газа имеем  $I_\omega = 2e_\omega A(\omega)$ , где  $A(\omega) = \int_0^\infty (1 - e^{-u}) f(u) du$  —

функция поглощения (см. 3.24), что вытекает из физического смысла спектральной плотности потока мощности излучения.

Введем величину  $z(x) = (u'(x)/u)$  ( $0 \leq z \leq 1$ ) и перепишем формулу (4.3) для лоренцовского контура спектральной линии в случае, когда среднее расстояние между соседними линиями значительно больше их ширины, а оптическая толщина слоя в центре линии велика ( $u_{\max} \gg 1$ ). В условиях регулярной модели, используя формулу (3.22) для функции



распределения по оптическим толщинам, получим:

$$I_{\omega} = 2 \int_0^1 e_{\omega} [T(z)] \sqrt{\frac{u_{\min}(\omega)}{\pi z(x)}} \exp(-u_{\min}(\omega) z(x)) dz; \quad (4.4)$$

здесь  $u_{\min} = (\pi/2d^2) \int_0^L S(x) \gamma(x) dx$  представляет собой обобщение выведенного ранее параметра  $u_{\min}$  на случай неоднородной среды.

В условиях случайной модели подстановка выражения (3.23) для функции распределения по оптическим толщинам в формулу (4.3) дает

$$I_{\omega} = 2 \int_0^1 e_{\omega} [T(z(x))] \sqrt{\frac{u_{\min}(\omega)}{\pi z(x)}} \exp\left[-2 \sqrt{\frac{u_{\min}(\omega) z(x)}{\pi}}\right] dx. \quad (4.5)$$

В пределе  $u_{\min}(\omega) \ll 1$ , когда регулярная и случайная модели переходят в модель изолированных линий, заменяя экспоненту в (4.4) и (4.5) единицей, получаем одинаковый результат:

$$I_{\omega} = \int_0^1 e_{\omega} [T(z)] \sqrt{\frac{u_{\min}(\omega)}{\pi z}} dz. \quad (4.6)$$

Формула (4.6) отвечает условию  $u_{\max} \gg 1$ , т. е. случаю, когда для центров наиболее интенсивных линий слой молекулярного газа непрозрачен. В другом предельном случае ( $u_{\max} \ll 1$ ), когда слой газа оптически прозрачен во всей области частот, воспользовавшись формулами (2.15), (2.16) и (4.3), находим простое соотношение для потока мощности его излучения под прямым углом к границе:

$$I = \int I_{\omega} d\omega = \frac{\hbar \omega_0}{4\tau} \int N^*(x) dx; \quad (4.7)$$

здесь  $N^*(x)$  — плотность колебательно-возбужденных молекул, зависящая от координаты  $x$ ,  $\tau$  — радиационное время жизни возбужденной молекулы относительно рассматриваемого колебательного перехода,  $\omega_0$  — нулевая частота этого перехода.

Если температура постоянна по слою, то в случае регулярной модели имеем из (4.4)

$$I_{\omega} = 2e_{\omega} A(\omega), \quad A(\omega) = \operatorname{erf} \sqrt{u_{\min}(\omega)}, \quad (4.8a)$$

а случайная модель дает (см. формулу (4.5))

$$I_{\omega} = 2e_{\omega} A(\omega), \quad A(\omega) = 1 - \exp\left(-2 \sqrt{\frac{u_{\min}(\omega)}{\pi}}\right). \quad (4.8b)$$

Максимальное расхождение между этими формулами составляет  $\sim 20\%$  при  $u_{\min} = 1,27$ . Формулы (4.8, а) и (4.8, б) являются обобщением приведенных ранее выражений (3.11) и (3.20) для функции поглощения в случае, когда интенсивность линии  $S$  и ширина линии  $\gamma$  меняются с высотой слоя.

На основании формулы (4.3), а в случае лоренцовского контура спектральной линии непосредственно формул (4.4) и (4.5) можно вычислить интенсивность излучения «в лоб», зная зависимость  $T(x)$ . Есть однако и другой метод — асимптотический, основанный на медленном изменении температуры по слою газа<sup>37, 44, 45</sup>. Его идеология состоит в следующем. Излучение, выходящее через границы слоя, формируется в основном в его участке некоторой толщины. Будем считать, что температура газа

на этом участке, а следовательно, и спектральная плотность  $e_{\omega}[T(x)]$  меняются незначительно, что отвечает выполнению критерия

$$\frac{\hbar\omega\delta T}{T^2} \ll 1, \quad (4.9)$$

здесь  $\delta T$  можно интерпретировать как характерное изменение температуры слоя на длине участка, ответственного за формирование выходящего излучения. Произведем в формуле (4.3) разложение функции  $e_{\omega}[T(x)]$  в ряд по степеням  $z$  в некоторой точке  $z(x_{\omega})$ . Само значение  $z(x_{\omega})$  определим из условия равенства нулю интеграла от линейного члена разложения. В результате, учитывая первый и нулевой члены разложения по малому параметру (4.9), получим искомую спектральную плотность потока мощности излучения

$$I_{\omega} = 2e_{\omega}[T_{\omega}] A(u_{\min}(\omega)), \quad (4.10)$$

где  $T_{\omega} \equiv T(x_{\omega})$ . Таким образом, задача свелась к излучению изотермического слоя газа некоторой эффективной температуры  $T_{\omega}$ . Точность такого метода расчета определяется суммой неучтенных членов ряда <sup>57</sup>.

Продemonстрируем асимптотический метод на примере вычисления интенсивности  $I_{\omega}$  в предельных случаях  $u_{\min}(\omega) \gg 1$  и  $u_{\min}(\omega) \ll 1$ . Будем считать для простоты, что энергия колебательного перехода  $\hbar\omega_0$  велика по сравнению с температурой, так что  $e_{\omega}(T) \sim \exp(-\hbar\omega/T)$ . Рассмотрим сначала случай  $u_{\min}(\omega) \gg 1$ . Основной вклад в результат вносят значения  $z \sim 1/(u_{\min}(\omega))$ . В окрестности этой точки имеем

$$e_{\omega}[T(z(x))] = e_{\omega}[T(z_0)] \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{T^2} T'(z_0)(z-z_0)\right], \quad z_0 = z(x_{\omega}). \quad (4.11)$$

Отсюда получаем в условиях регулярной модели (контур линии считаем лоренцовским)

$$I_{\omega} = e_{\omega}[T(z_0)] \int_0^1 \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{T^2} T'(z_0)(z-z_0)\right] \sqrt{\frac{u_{\min}(\omega)}{\pi z}} \times \\ \times \exp(-u_{\min}(\omega)z) dz = e_{\omega}[T(z_0)], \quad (4.12)$$

где  $z_0$  — определяется условием, чтобы интеграл был равен единице:

$$z_0 = \frac{1}{2u_{\min}(\omega)}. \quad (4.13)$$

Для случайной модели формула (4.5) дает

$$I_{\omega} = e_{\omega}[T(z_0)] \int_0^1 \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{T^2} T'(z_0)(z-z_0)\right] \times \\ \times \sqrt{\frac{u_{\min}(\omega)}{\pi z}} \exp\left[-2\sqrt{\frac{u_{\min}(\omega)z}{\pi}}\right] dz = e_{\omega}[T(z_0)], \quad (4.14)$$

$$z_0 = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2u_{\min}(\omega)}. \quad (4.15)$$

В обоих случаях критерий (4.9) имеет вид

$$\frac{\hbar\omega}{u_{\min}(\omega) T^2} |T'(z_0)| \ll 1. \quad (4.16)$$

В случае  $u_{\min}(\omega) \ll 1$  формулы (4.4) и (4.5) дают

$$I_{\omega} = e_{\omega}[T(z_0)] \cdot 2\sqrt{\pi u_{\min}(\omega)}, \quad (4.17)$$

$$z_0 = \frac{1}{3}, \quad (4.18)$$

а критерий (4.3) имеет вид

$$\frac{\hbar\omega\Delta T}{T^2} \ll 1, \quad (4.19)$$

где  $\Delta T$  — перепад температур во всем слое газа.

Удобство рассматриваемого подхода для случайной модели состоит в том, что он не усложняется при перекрывании нескольких полос. Это вполне естественно, поскольку в условиях случайной модели перекрытие нескольких полос эквивалентно наличию одной полосы с законом распределения линий по интенсивностям  $P(S) = \sum_k (d/d_k) \delta(S - S_k)$  (см. гл. 3).

Воспользовавшись в этом случае функцией распределения по оптической толщине  $f_{cl}(u)$  (П.4), получаем из (4.3) для спектральной плотности потока мощности излучения плоского слоя газа под прямым углом к его поверхности:

$$I_\omega = 2 \int_0^1 e_\omega [T(z(x))] \sum_k \sqrt{\frac{u_{k \min}(\omega)}{\pi z(x)}} \times \\ \times \exp \left( -2 \sum_k \sqrt{\frac{u_{k \min}(\omega) z(x)}{\pi}} \right) dx. \quad (4.20)$$

Сравнивая (4.20) с (4.5), легко убедиться, что в неоднородной газовой среде, как и в однородном изотермическом газе, переход от отдельной колебательно-вращательной полосы к совокупности перекрывающихся полос сводится к замене

$$\sqrt{u_{\min}(\omega)} \rightarrow \sum_k \sqrt{u_{k \min}(\omega)}$$

в формулах для средних спектральных характеристик излучения.

Таким образом, случайная модель в сочетании с асимптотическим методом позволяет определить характеристики переноса инфракрасного излучения в слое молекулярного газа при пересечении нескольких полос. Рис. 6—8 демонстрируют это на примере излучения реальной атмосферы, которое создается находящимися в ней углекислым газом. Это излучение создается восемью пересекающимися полосами. Главную роль играют полосы, отвечающие колебательным переходам  $00^0 0 - 01^1 0$ ,  $01^1 0 - 02^2 0$ ,  $01^1 0 - 10^0 0$  с частотами  $\omega_0$  соответственно  $667,4$ ,  $617$  и  $721 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 6 приведена минимальная оптическая толщина на данной частоте  $u_{\min}(\omega)$ , на рис. 7 — высота слоя, в котором создается излучение атмосферы на данной частоте (температура этого слоя входит в выражение типа (4.10) для спектральной плотности потока мощности излучения, выходящего в окружающее пространство). На рис. 8 приведены создаваемые углекислым газом потоки излучения на поверхность Земли и за пределы атмосферы \*). Расчеты использовали параметры стандартной атмосферы<sup>3</sup>.

Особое внимание вызывает точность расчета, которая определяется двумя факторами — ошибкой за счет использования случайной модели полосы и ошибкой за счет использования асимптотической теории. Первая из них рассматривалась ранее, а вторая связана с использованием малого параметра (4.9) и может быть оценена по величине отброшенных членов. В частности, в рассмотренном примере излучения углекислого газа атмосферы ошибка за счет использования асимптотического метода для результирующего потока излучения, уходящего за пределы атмосферы, состав-

\*) Везде ниже мы будем для краткости называть поток мощности излучения просто потоком излучения.

ляет 4%, а потока падающего на поверхность Земли — 2%. Для потока излучения под прямым углом к поверхности Земли ошибка составляет

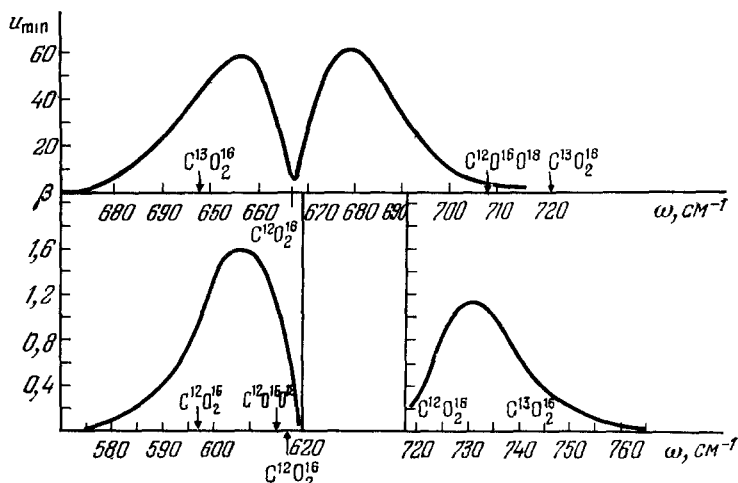


Рис. 6. Зависимость  $u_{\min}(\omega)$  для углекислого газа атмосферы Земли.

Штрихом отмечены нулевые частоты основных колебательных переходов молекул углекислого газа и ее изотопов.

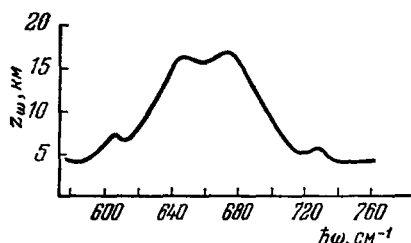


Рис. 7. Высота слоя атмосферы Земли, в котором создается поток излучения частоты  $\omega$ , выходящего в окружающее пространство (температура этого слоя входит в выражение типа (4.10) для потока излучения).

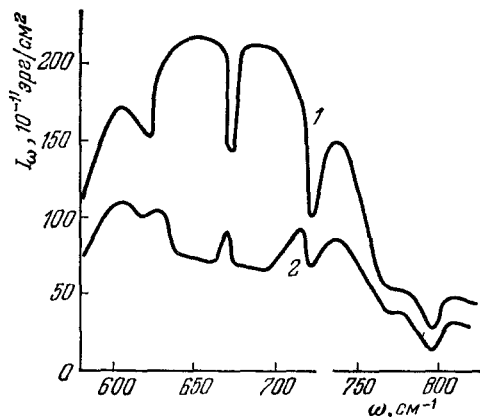


Рис. 8. Зависимость средней спектральной плотности потока мощности излучения атмосферного углекислого газа  $I_{\omega}$  от частоты  $\omega$ .

1 — поток мощности излучения, падающего на поверхность Земли, 2 — поток мощности излучения, выходящего из атмосферы в окружающее пространство

соответственно 4% и 7%. Как видно, ошибка за счет использования асимптотического метода для неоднородного по температуре слоя газа в данном случае не превышает ошибку за счет использования случайной модели.

#### б) Перенос инфракрасного излучения в неравновесном молекулярном газе

Новая физическая ситуация реализуется в случае, когда излучение нарушает термодинамическое равновесие. Если время излучательного перехода меньше времени тушения колебательно-возбужденного состоя-

ния молекулы в результате столкновений, то распределение молекул по колебательным состояниям отличается от больцмановского и распространение излучения в среде влияет на заселенность колебательно-возбужденных состояний. Такая ситуация достаточно подробно исследована в случае атомных газов, когда имеется одна линия перехода (см., например, <sup>18, 58</sup>). В этом случае заселенность возбужденных состояний определяется уравнением Бибермана — Холстейна <sup>59, 60</sup> и во многих случаях может быть найдена из соотношения

$$N^*(r) = N_0^* \frac{k_{\text{рел}} \tau N}{k_{\text{рел}} \tau N + D(r)}; \quad (4.21)$$

здесь  $N_0^*$  — плотность возбужденных частиц при наличии термодинамического равновесия, определяемая в соответствии с формулой Больцмана,  $k_{\text{рел}}$  — константа скорости тушения возбужденных состояний при столкновениях с частицами газа,  $N$  — плотность этих частиц,  $\tau$  — время излучательного перехода,  $D(r)$  — вероятность того, что испускаемый в точке  $r$  фотон выходит за пределы системы без поглощения. Эта формула имеет простой физический смысл (по поводу ее применимости см. <sup>61, 62</sup>). Если время столкновительного тушения возбужденного состояния  $(Nk_{\text{рел}})^{-1}$  много меньше излучательного времени жизни  $\tau$ , то из формулы (4.21) следует (поскольку  $D \lesssim 1$ ) больцмановское распределение по возбужденным состояниям. Далее, если излучение заперто в объеме, так что  $D \ll Nk_{\text{рел}}\tau$ , то термодинамическое равновесие также не нарушается, ибо характерное время выхода кванта из объема велико по сравнению со временем тушения возбужденных состояний за счет столкновений.

Очевидно, в том случае, когда справедлива модель изолированных линий, теория переноса резонансного излучения в отдельных линиях может быть перенесена на случай переноса инфракрасного излучения в молекулярном газе. Однако в случае молекулярных газов существенно распределение как по колебательным, так и по вращательным состояниям. В этом отношении наибольший интерес вызывает случай, когда распределение по вращательным состояниям отвечает термодинамическому равновесию, а равновесное распределение по колебательным состояниям нарушается. Имеется достаточно широкая область плотностей газа, где такие условия выполняются. Границы рассматриваемого диапазона газовых плотностей определяются условием

$$\frac{1}{k_r \tau} = N_r \ll N \ll N_v = \frac{1}{k_v \tau}, \quad (4.22)$$

где  $k_v$  и  $k_r$  — константы колебательной и вращательной релаксации, причем  $k_v \ll k_r$ . В том, что этот диапазон достаточно широк, можно убедиться из данных табл. VI, где приведены значения плотностей  $N_r$  и  $N_v$  для некоторых колебательных переходов молекулы  $\text{CO}_2$  в атмосферах Земли, Марса и Венеры <sup>63</sup>. Константы скоростей процессов взяты для температуры слоя на той высоте, где плотность атмосферы равна  $N_v$ .

При равновесном распределении молекул по вращательным уровням физическая картина переноса инфракрасного излучения (рассматриваем отдельную колебательно-вращательную полосу) сходна с переносом резонансного излучения, даже в том случае, когда существенно перекрывание спектральных линий в полосе <sup>64</sup>. Однако теперь роль контура линии резонансного излучения играет контур молекулярной полосы, во многих случаях представляющий собой произведение плавной и быстроосциллирующей функций частоты. Вид плавной функции, характеризующей изменение амплитуды осцилляций с частотой, определяется больцмановской функцией распределения молекул по вращательным уровням. Быстроосциллирую-

Таблица VI

Параметры  $N_r$  и  $N_v$  для колебательных переходов молекулы  $\text{CO}_2$   
в атмосферах Земли, Марса и Венеры

Колебательный переход	Земля		Марс		Венера	
	0001 → 0000	0110 → 0000	0001 → 0000	0110 → 0000	0001 → 0000	0110 → 0000
$N_r, \text{см}^{-3}$	$10^{12}$	$10^{10}$	$10^{12}$	$10^{10}$	$10^{12}$	$10^{10}$
$N_v, \text{см}^{-3}$	$3 \cdot 10^{17}$	$10^{15}$	$6 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{14}$

шая функция частоты определяется формой спектральных линий колебательно-вращательных переходов и расстоянием между соседними линиями. Концентрация колебательно-возбужденных молекул может быть найдена из уравнения Бибермана — Холстейна:

$$\int G(r, r') y(r') dr' + \beta - (1 + \beta) y(r) = 0, \quad (4.23)$$

здесь  $y(r) = N^*(r)/N_0^*$ ,  $\beta = k_v N \tau$  — число актов тушения колебательного возбуждения за время спонтанного излучения, функцию Грина в общем случае можно записать в терминах функции распределения по оптической толщине<sup>64</sup>.

Вопрос о наличии термодинамического равновесия в слое молекулярного газа, имеющем характерный размер  $L$ , легко выяснить, если найти величину

$$D(L) = \int_{-\infty}^{+\infty} b(\omega - \omega_0) \exp[-Sb(\omega - \omega_0)L] d(\omega - \omega_0), \quad (4.24)$$

вероятность того, что фотон пройдет путь  $L$  не поглотившись. В (4.24)  $S$  — интегральная интенсивность полосы,  $b(\omega - \omega_0)$  — функция распределения по частотам, характеризующая форму контура молекулярной

полосы  $\left( \int_{-\infty}^{\infty} b(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0) \right)$ . Если  $D(L) \ll \beta$ , то как видно из формулы (4.21) с  $k_{\text{рел}} = k_v$ , во внутренней области слоя газа имеет место термодинамическое равновесие (при этом вблизи границы слоя оно может нарушаться).

Найдем вероятность  $D(L)$  в том случае, когда функция  $b(\omega - \omega_0)$  отвечает отдельной колебательно-вращательной полосе линейной молекулы. Сравнивая (4.24) с (2.7) легко установить следующее соотношение между  $D(L)$  и эквивалентной шириной молекулярной полосы:

$$D(L) = \frac{dW(SL)}{d(SL)}. \quad (4.25)$$

В пределе  $u_{\text{min}}(\omega_{\text{max}}) \ll 1$ , когда перекрытием отдельных линий можно пренебречь, воспользовавшись формулой (3.9) получаем при лоренцовском контуре спектральной линии ( $\gamma \ll 2B/\hbar$ ):

$$D(L) = 0,76 \frac{1}{\sqrt{u_{\text{max}}(\omega_{\text{max}})}}. \quad (4.26)$$

При этом мы учли, что

$$u_{\min}(\omega_{\max}) = \left( \frac{\pi \hbar \gamma}{4B} \right)^2 u_{\max}(\omega_{\max}) = \frac{2SL}{\pi \gamma} \left( \frac{\pi \hbar \gamma}{4B} \right)^2 \sqrt{\frac{B}{2eT}}.$$

Отметим, что выражение (4.26) практически совпадает с результатом для отдельной лоренцевской линии, если оптическая толщина слоя газа в центре линии  $u_{\max} \gg 1$ . Причина такого совпадения заключается в том, что основной вклад в вероятность  $D(L)$  в случае молекулярной полосы дают сильные линии, для которых также  $u_{\max} \gg 1$ . Иная ситуация имеет место в случае доплеровского уширения. Как следует из формулы (3.11), эквивалентная ширина доплеровской линии логарифмически зависит от  $u_{\max}$  при  $u_{\max} \gg 1$ . Поэтому в молекулярной полосе основной вклад в  $D(L)$  дают линии, для которых  $u_{\max} \sim 1$ . Прямой расчет на основании формулы (4.24) дает <sup>64</sup>

$$D(L) = \frac{\sqrt{\pi}}{2u_{\max}(\omega_{\max})}. \quad (4.27)$$

При этом вероятность  $D(L)$  (4.27) существенно больше аналогичной величины в случае отдельной доплеровской линии.

В другом предельном случае, когда  $u_{\min}(\omega_{\max}) \gg 1$ , интегральные характеристики инфракрасного излучения определяются главным образом ходом огибающих  $u_{\min}(\omega)$  и  $u_{\max}(\omega)$ . Воспользовавшись формулами (3.15) и (4.25), находим при лоренцевском контуре линии

$$D(L) \sim \sqrt{\frac{T}{B}} \frac{\gamma}{W u_{\min}(\omega_{\max})}. \quad (4.28)$$

Проиллюстрированные здесь результаты можно обобщить и на случай неоднородной газовой среды, если характерное изменение температуры в слое газа мало по сравнению с самой температурой. Это позволяет рассматривать перенос инфракрасного излучения при нарушении термодинамического равновесия в реальной атмосфере. В качестве примера на рис. 9 представлена зависимость концентрации молекул  $\text{CO}_2$  на колебательном уровне 01<sup>10</sup> от высоты в атмосфере Земли. Эти данные не сильно отличаются от результатов численного расчета (см., напр., <sup>65</sup>).

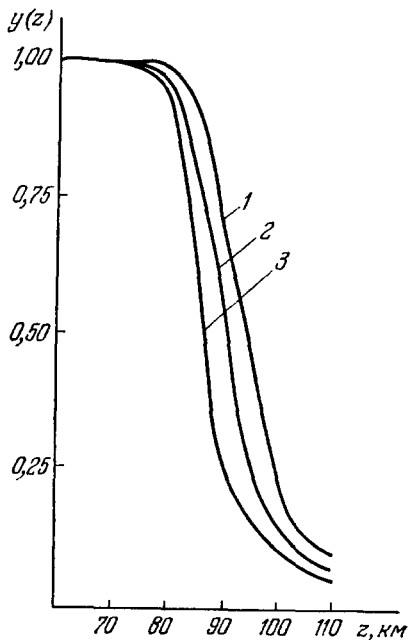


Рис. 9. Зависимость концентрации колебательно-возбужденных молекул  $\text{CO}_2$  на уровне 01<sup>10</sup> от высоты в атмосфере Земли.

Кривые 1—3 отвечают значениям константы колебательной релаксации  $2 \cdot 10^{-14}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-15}$  и  $3 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/с при  $T = 300$  К с соответствующей экстраполяцией в область более низких температур,  $z$  — высота атмосферы,  $y(z)$  — отношение истинной концентрации к ее бoльцмановскому значению при температуре, соответствующей высоте  $z$ .

#### в) Перенос инфракрасного излучения и тепловой баланс планет

Распространение инфракрасного излучения в атмосферах планет существенно влияет на тепловой баланс. Поэтому представленные ранее модели позволяют сделать численные оценки вклада отдельных компонент атмосферы в ее тепловой режим. Это, совместно с учетом протекающих

в атмосфере физико-химических процессов, дает возможность восстановить картину эволюции атмосфер планет в прошлом и уловить тенденции их изменения в будущем. Остановимся на некоторых задачах этого типа, относящихся к атмосфере Земли.

Согласно современным представлениям о прошлом нашей планеты <sup>66-69</sup> на раннем этапе развития Земли ее атмосфера была сильно разреженной. Она не вносила вклада в тепловой баланс Земли, и температура поверхности Земли была низкой. По мере увеличения содержания углекислого газа в атмосфере, который выделялся из недр Земли, температура поверхности Земли повышалась. Это происходило за счет появления потока

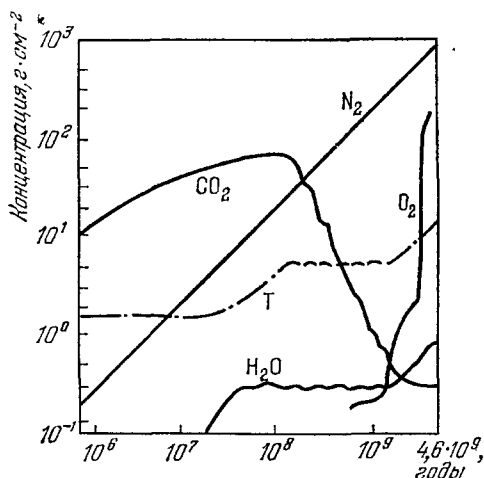


Рис. 10. Изменение состава атмосферы и температуры поверхности Земли в процессе эволюции планеты.

инфракрасного излучения из атмосферы на поверхность Земли, которое создавалось молекулами углекислого газа, находящимися в атмосфере. Повышение температуры Земли вызывало увеличение количества паров воды в ее атмосфере, что еще более усиливало парниковый эффект. В результате этих процессов температура Земли повышалась, пока льды на поверхности Земли не растаяли. При этих условиях углекислый газ, частично растворяясь в воде, мог вступать в химические реакции с силикатами, образуя карбонаты в осадочных породах. Это привело к уменьшению количества углекислого газа в атмосфере и стабилизации тепловых параметров нашей планеты.

На рис. 10 представлены изменения

состава атмосферы и температуры поверхности Земли в одном из вариантов расчета <sup>69</sup>. Как видно, расчеты эволюции нашей атмосферы должны включать в себя как процессы образования и разрушения газовых компонент в атмосфере, так и явления излучения и поглощения фотонов атмосферой данного состава. При этом от теории переноса излучения не требуется высокой точности из-за неопределенности других параметров, и в то же время необходима простота и наглядность соотношений; все это обеспечивается представленными выше аналитическими подходами. Отметим важность построения физической картины для эволюции атмосферы Земли, ибо историей развития атмосферы определяются многие ценности в живом и неживом мире, которыми человечество сейчас располагает.

Другой круг задач физики атмосферы Земли относится к влиянию отдельных молекулярных компонент на тепловой баланс и климат Земли. Возрастание концентрации отдельной молекулярной компоненты в атмосфере вызывает увеличение потока инфракрасного излучения на поверхность Земли, создаваемого молекулами этой компоненты. Тем самым повышение концентрации молекул определенного сорта в атмосфере приводит к увеличению температуры поверхности Земли.

Особенно подробно исследована проблема повышения температуры поверхности Земли в связи с накоплением в атмосфере углекислого газа <sup>44, 70-72</sup>. Углекислый газ атмосферы играет важную роль в тепловом балансе Земли. Если весь углекислый газ изъять из атмосферы, то температура поверхности Земли уменьшится на 10—12 градусов. Удвоение количества углекислого газа в атмосфере в предположении, что атмосфе-



ра прозрачна в области поглощения молекул углекислого газа, приводит к увеличению температуры поверхности Земли на  $1,5-3^\circ$ . Различие данных различных расчетов<sup>70-79</sup> объясняется разным способом аппроксимации спектра углекислого газа, разным распределением температуры по высоте в атмосфере и разным способом разделения дополнительного потока излучения, попадающего на поверхность Земли, по различным каналам теплового баланса Земли.

Повышение концентрации углекислого газа в атмосфере Земли реально наблюдается и связано с наиболее интенсивной стороной деятельности человека — сжиганием горючих ископаемых (нефти, угля, газа). По этой причине проблема, связанная с изменением теплового баланса Земли в результате накопления в атмосфере углекислого газа антропогенного происхождения, становится весьма важной. На рис. 11 приведены данные для изменения температуры поверхности Земли в зависимости от концентрации углекислого газа в атмосфере при разной влажности воздуха<sup>79</sup> \*). Спектр поглощения молекул воды перекрывается со спектром поглощения молекул углекислого газа, так что водяной пар атмосферы наиболее сильно экранирует изменение оптических свойств атмосферы в инфракрасной области спектра при возрастании концентрации углекислого газа.

Накопление углекислого газа в атмосфере Земли является наиболее сильным способом воздействия человека на состав атмосферы Земли. Однако возможны и менее интенсивные воздействия такого типа, которые могут происходить при участии и без участия человека и влиять на тепловой баланс Земли. В качестве одного из примеров на рис. 12 представлено изменение температуры поверхности Земли в зависимости от вариаций концентрации метана в атмосфере<sup>85</sup>. При этом учтена только та часть спектра излучения молекул метана, которая не экранируется водяным паром. Средняя концентрация метана у поверхности Земли составляет  $1,5 \cdot 10^{-6}$ , средний поток молекул метана с поверхности Земли в атмосферу, обусловленный процессами разложения органических веществ в почве, составляет  $(2-3) \cdot 10^{11}$   $1/\text{см}^2$ <sup>86</sup>. Разрушение метана в атмосфере связано с химическими реакциями, в которых он участвует, так что время жизни его в атмосфере составляет примерно 3 года. Как видно из рисунка, естественные вариации метана в атмосфере соответствуют изменению температуры Земли на сотые доли градуса.

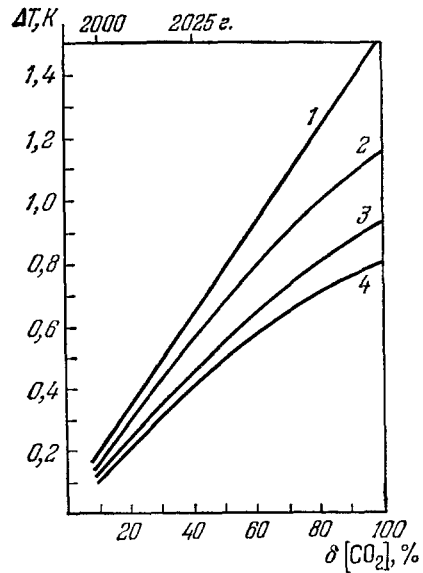


Рис. 11. Зависимость изменения температуры поверхности Земли от концентрации атмосферного углекислого газа.

Кривые 1—4 отвечают влажности воздуха соответственно 0%, 20%, 70% и 100%<sup>79</sup>,  $\delta [\text{CO}_2]$  — увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  от современного значения, равного  $3,26 \cdot 10^{-4}$ . Годы на верхней оси абсцисс приведены в соответствии с прогнозами<sup>81, 82</sup> для количества углекислого газа в атмосфере. При нахождении изменения температуры  $\Delta T$  учитывалось, что в соответствии с данными<sup>83, 84</sup> 79% энергии, рассеиваемой поверхностью Земли, тратится на тепловое излучение. Полагалось, что такая же часть и дополнительного потока  $\Delta I$  пойдет на излучение, т. е.  $\Delta T = 0,195 \Delta I / \sigma T^3$ , где  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана,  $T$  — температура поверхности Земли.

\*) Средняя влажность воздуха в соответствии с параметрами стандартной атмосферы<sup>80</sup> принимается равной 60%.

В последние годы возник ряд задач о влиянии малых примесей атмосферы на тепловой баланс Земли (например, <sup>87-89</sup>). Для проведения такого рода оценок полуэмпирические методы и подходы, опирающиеся на вычислительную технику, неприспособлены. С точки зрения аналитических подходов этот случай наиболее удобен, ибо малая плотность создает малый

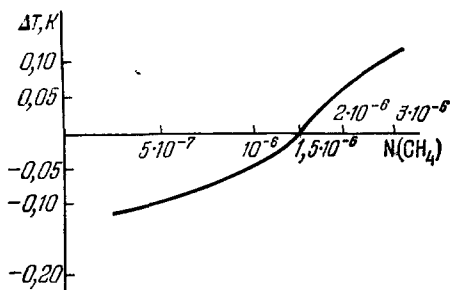


Рис. 12. Зависимость изменения температуры Земли от концентрации атмосферного метана.

Для средней концентрации метана  $1,5 \cdot 10^{-6}$  взято  $\Delta T = 0$  <sup>86</sup>.

молекулами фреонов в области  $800 \div 1200 \text{ см}^{-1}$ . Дополнительный поток излучения, попадающий из атмосферы на поверхность Земли за счет излучения находящихся в атмосфере фреонов, рассчитан по формуле (4.7). Современная концентрация фреонов в атмосфере Земли составляет  $2 \cdot 10^{-10}$ , ее увеличение на порядок приведет к возрастанию температуры Земли на 0,2 град, что согласуется с оценками <sup>88, 89</sup>. При современном уровне производства такое увеличение концентрации фреонов может произойти в течение нескольких десятков лет, ибо время жизни фреонов в атмосфере составляет также несколько десятков лет <sup>90-93</sup>.

Отметим еще одну особенность влияния молекулярных компонент на тепловой баланс Земли. Согласно формулам (3.10) и (3.11) эквивалентная ширина полосы поглощения  $W$  в условиях модели изолированных линий (оптическая толщина в центрах линий велика) и при ударном механизме их уширения пропорциональна  $\sqrt{N_1 N}$ , где  $N_1$  — плотность молекул рассматриваемой компоненты,  $N$  — полная плотность атмосферы. Если же оптическая толщина атмосферы в центрах линий мала, то  $W \sim N_1$ . Отсюда следует, что для примесей с малой концентрацией основную роль в инфракрасном излучении молекул примеси играет приземной слой атмосферы. Например, плотность озона у поверхности Земли составляет в среднем около  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ , на высотах 30—40 км она приближается к  $(4-0,5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  <sup>94, 95</sup>, а дальше довольно резко падает. Произведение плотности озона на плотность молекул воздуха у поверхности Земли составляет примерно  $2 \cdot 10^{31} \text{ см}^{-6}$ . На высоте 20 км эта величина несколько меньше  $10^{31} \text{ см}^{-6}$ , а на высоте 30 км равна  $10^{30} \text{ см}^{-6}$ . Тем самым влияние вариаций концентрации озона в стратосфере на тепловой баланс Земли незначительно.

параметр теории — линии, отвечающие отдельным переходам, не перекрываются. Особенно простая ситуация возникает в случае, когда оптическая толщина атмосферы в центре линии наиболее интенсивного перехода мала по сравнению с единицей. Тогда поток излучения, создаваемый малой молекулярной примесью, определяется формулой (4.7) и не зависит от параметров уширения линий.

На рис. 13 представлена зависимость температуры поверхности Земли от концентрации фреонов  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  и  $\text{CCl}_3\text{F}$  в атмосфере. При этом предполагалось, что атмосфера оптически прозрачна для фотонов, излучаемых

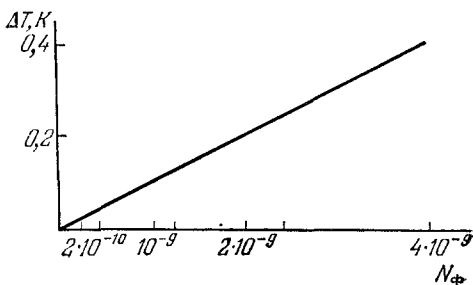


Рис. 13. Зависимость изменения температуры Земли от концентрации фреонов в атмосфере.

$N_\phi$  — суммарная концентрация фреонов.

Полный вклад озона в тепловой баланс Земли в единицах  $\Delta T$  составляет  $0,4^\circ$  \*). (Это означает, что если весь озон удалить из атмосферы Земли и в области спектра поглощения озона атмосфера станет прозрачной, то температура Земли понизится на  $0,4^\circ$ .) Отсюда же можно сделать вывод, что влияние на тепловой баланс Земли за счет инфракрасного излучения молекулярных примесей, находящихся в стратосфере и верхних слоях атмосферы, существенно меньше, чем влияние молекулярных примесей приземного слоя атмосферы.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре представлены асимптотические методы теории переноса инфракрасного излучения в молекулярных газах. Эти методы опираются на модели колебательно-вращательных полос. Основное внимание уделяется выбору наиболее простых подходов с оцениваемой точностью выходных данных. Такие подходы могут быть интересны в двух отношениях. С одной стороны, их удобно привлечь для быстрого полукачественного решения задач, связанных с влиянием процессов переноса излучения на различные явления и характеристики газа при изменении его параметров. В обзоре приведено несколько примеров такого рода, связанных с выяснением влияния отдельных молекулярных компонент атмосферы на тепловой баланс Земли. В настоящее время в связи с исследованием экологических проблем атмосферы, а также исследованием других планет число задач такого типа будет увеличиваться. В этом отношении применение асимптотических методов особенно удобно в случаях, когда достаточно качественное решение вопроса.

С другой стороны, представленные в обзоре методы удобны при математическом решении глобальных задач переноса слоев газа в атмосфере и лабораторных системах. В этом случае они позволяют составить простой алгоритм для учета явлений переноса инфракрасного излучения при протекании сложного процесса. Это дает возможность с помощью современной вычислительной техники составлять математические модели, удовлетворительно описывающие сложные реальные явления (в частности, при составлении прогнозов погоды).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ $f_{cl}(u)$

Будем считать сначала, что линии в полосе имеют одинаковую интенсивность. Введем характеристическую функцию

$$\chi(t) = \int_0^\infty e^{it u} f(u) du = \prod_h \int_0^\infty e^{it u_n} p(u_n) du_n = \prod_n \chi_n(t), \quad (\text{П. 1})$$

\*) Поток излучения на поверхность Земли, создаваемый атмосферным озоном, оценивался в рамках модели изолированных линий при условии непрозрачности атмосферы на частотах, отвечающих центрам наиболее интенсивных линий. Поток, создаваемый отдельной линией, определялся из соотношения <sup>8,20</sup> (см. обозначения п. а) гл. 4):

$$J = 2 \int d\omega \int_0^1 dz e_\omega [T(z)] \int_1^\infty dt e^{-z u_n(\omega) t} u_n(\omega) t^{-2},$$

которое в случае лоренцовского контура линии дает

$$J = \frac{2}{3} \int_0^1 \frac{e_\omega [T(z)]}{\sqrt{z}} \sqrt{2 \int S_n(x) \gamma(x) dx} dx.$$

Интенсивность отдельной линии оценивалась исходя из известной интегральной интенсивности полосы и того обстоятельства, что число наиболее интенсивных линий в полосе составляет  $\sim (T/B)^{3/2}$  (см. гл. 3).

$\chi_n(t)$  — характеристическая функция оптической толщины  $u_n$ , создаваемой  $n$ -й линией,  $p(u_n)du_n$  — вероятность того, что  $u_n$  имеет значение в пределах от  $u_n$  до  $u_n + du_n$ . Здесь было использовано то, что полная оптическая толщина слоя

$$u = \sum_n u_n, \quad \text{а} \quad f(u) = \int_0^\infty \dots \int_0^\infty p(u_n) \delta\left(u - \sum_n u_n\right) du_n.$$

Обращая формулу (П.1), получим для вероятности данного значения

$$f(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(t) \exp(-itu) dt. \quad (\text{П.2})$$

Рассмотрим большое число линий в интервале частот  $\Delta\omega$ . В рамках случайной модели вероятность нахождения центра  $n$ -й линии на расстоянии  $\omega_n$ ,  $\omega_n + d\omega_n$  от интервала частот  $d\omega_n$  равна  $d\omega_n/\Delta\omega$ . Отсюда находим характеристическую функцию величины  $u_n$ :

$$\chi_n(t) = \frac{1}{\Delta\omega} \int \exp(itu_n(\omega)) d\omega_n = 1 + \frac{1}{\Delta\omega} \int [\exp(itu_n(\omega)) - 1] d\omega_n.$$

Поскольку при  $\Delta\omega \rightarrow \infty$  величина  $\chi_n(t) \rightarrow 1$ , то в этом предельном случае

$$\ln \chi_n(t) = \int \frac{1}{\Delta\omega} [\exp(itu_n(\omega)) - 1] d\omega_n.$$

Отсюда

$$\ln \chi(t) = \sum_n \ln \chi_n(t) = \frac{\Delta\omega}{d} \ln \chi_n(t), \quad (\text{П.3})$$

где  $d$  — среднее расстояние между линиями. При получении формулы (П.3) было использовано то, что  $\chi_n(t)$  одинакова для всех линий. На основе соотношений (П.2) и (П.3) получаем искомую функцию распределения:

$$f(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-itu - \frac{1}{d} \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - \exp(itSLa(\omega))] d(\omega - \omega_0)\right\} dt;$$

здесь  $a(\omega)$  — форма спектральной линии, а величина  $SLa(\omega)$  определяет собой оптическую толщину  $u_n$ , создаваемую отдельной линией. При этом для простоты считается, что интенсивность и форма линии одинаковы во всех точках слоя газа. Если имеется

некоторое распределение линий по интенсивностям  $P(S)$   $\left(\int_0^\infty P(S) dS = 1\right)$ , то в (П.3)

добавляется интегрирование по  $dS$  с весом  $P(S)$  и формула для  $f(u)$  преобразуется к виду

$$f(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-itu - \frac{1}{d} \int_0^\infty P(S) dS \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - \exp(itSLa(\omega))] d(\omega - \omega_0)\right] dt. \quad (\text{П.4})$$

Институт атомной энергии  
им. И. В. Курчатова

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев К. Я. Лучистый теплообмен в атмосфере. — Л.: Гидрометеоздат, 1956.
2. Кондратьев К. Я. Актинометрия. — Л.: Гидрометеоздат, 1965.
3. Гуди Р. М. Атмосферная радиация. — М.: Мир, 1966.
4. Малкевич М. С. Оптические исследования атмосферы со спутников. — М.: Наука, 1973.
5. Plasse G. N. — J. Opt. Soc. Am., 1958, v. 48, p. 690; 1960, v. 50, p. 868.
6. Пеннер С. С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. — М.: ИЛ, 1963.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.

8. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений.— М.: Наука, 1966.
9. Тьен К. Л. В кн.: Успехи теплопередачи.— М.: Мир, 1971.— С. 280.
10. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением.— М.: Мир, 1975.
11. Розенберг Г. В.— УФН, 1977, т. 121, с. 97.
12. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.— М.: ИЛ, 1949.
13. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия.— М.: Физматгиз, 1962.
14. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Пятаевский Л. П. Релятивистская квантовая теория. Ч. I.— М.: Наука, 1968.
15. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул.— М.: Наука, 1970.
16. Елсцин А. В., Палкина Л. А., Смирнов Б. М. Явления переноса в слабоионизованной плазме.— М.: Атомиздат, 1975.
17. Чен Ш., Такео М.— УФН, 1958 т. 66, с. 391.
18. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров.— М.: Физматгиз, 1963.
19. Грим Г. Спектроскопия плазмы.— М.: Атомиздат, 1969.
20. Смирнов Б. М. Физика слабоионизованного газа.— М.: Наука, 1972.
21. Varanasi P.— JQSRT, 1971, v. 11, p. 249, 1711.
22. Lowder J. E.— Ibid., p. 1647.
23. Draegart D. A., Williams D.— J. Opt. Soc. Am., 1968, v. 58, p. 1399.
24. Kaplan L. D., Eggers D. F.— J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 876.
25. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Газовые лазеры.— М.: Атомиздат, 1971.
26. Goody R. M.— J. Opt. Soc. Am., 1968, v. 58, p. 900.
27. Gray L. D.— Appl. Opt., 1965, v. 4, p. 1494.
28. Oppenbaum U. P., Goldman A.— J. Opt. Soc. Am., 1966, v. 56, p. 675.
29. Walt S. C., Baldachino P. J., Wiberly S. E.— J. Mol. Spectr., 1968, v. 28, p. 190.
30. Hubbert G., Kyle T. G., Troup G. J.— JQSRT, 1969, v. 2, p. 1469.
31. Levy A., Piollet-Mariel E., Boilet C.— JQSRT, 1973, v. 13, p. 673.
32. Rank D. H., Eastmen D. P., Rao B. S., Winge T. A.— J. Mol. Spectr., 1963, v. 10, p. 34.
33. Babrov H., Ameer G., Benesh W.— J. Chem Phys., 1960, v. 33, p. 145.
34. Jarecki J., Herman R. M.— JQSRT, 1975, v. 15, p. 707.
35. Elsasser W. M.— Phys. Rev., 1938, v. 54, p. 126; Harvard Meteor Studies. No. 6.— Harvard Univ. Press, 1942.
36. Уиттекер Э. Т., Ватсон Д. Н. Курс современного анализа.— М.: Физматгиз, 1963.
37. Смирнов Б. М., Шляпников Г. В.— ТБТ, 1976, т. 14, с. 26.
38. Остроухова И. И., Шляпников Г. В.— ТБТ, 1978, т. 16, с. 279.
39. Burch D. E., Williams D.— Appl. Opt., 1962, v. 1, p. 587; Infrared Absorption by Minor Atmospheric Constituents: AFCRL, TN-60-674.— 1960.
40. Tien C. L., Criedt W. H.— In: Advances in Thermophysical Properties at Extreme Pressures and Temperatures/Ed. S. Cratch, N. Y.: Am. Soc. Mech. and Engrs, 1965.— P. 167.
41. Goody R. M.— Quart. J. Roy Meteor. Soc., 1952, v. 78, p. 65.
42. Stewart J. C., Kusher I., McCormick N. J.— Ann. Phys., 1966, v. 40, p. 321.
43. Arking A., Grossman K.— J. Atm. Sci., 1972, v. 29, p. 337.
44. Смирнов Б. М., Шляпников Г. В. В кн.: Химия плазмы.— М.: Атомиздат, 1976.— Т. 3, с. 130.
45. Смирнов Б. М., Шляпников Г. В.— Опт. и спектр., 1977, т. 42, с. 1070.
46. Фирсов О. Е.— ЖЭТФ, 1951, т. 21, с. 621.
47. Edwards D. K.— J. Opt. Soc. Am., 1960, v. 50, p. 617.
48. Dryson S. R., Young C. Univ. of Michigan, College of Engineering, Tech. Rept. 08183-1-T. — November, 1967.
49. Yamamoto G., Saasmori T.— Sci. Rept. Tohoku Univ. Ser. 5: Geophysics, 1958, v. 10, No. 22, p. 37.
50. Wyatt P. J., Stull V. R., Plass G. N.— J. Opt. Soc. Am., 1962, v. 52, p. 1209.
51. King J. I. F.— JQSRT, 1964, v. 4, p. 705.
52. Edwards D. K., Menard W. A.— Appl. Opt., 1964, v. 3, p. 621.
53. Edwards D. K., Menard W. A.— Ibid., 1964, v. 4, p. 847.
54. Edwards D. K., Sun W.— Ibid., 1964, v. 3, p. 1501.
55. Edwards D. K.— Ibid., 1965, v. 4, p. 1352.

56. а) Curtis A. R.— *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1952, v. 78, p. 638.  
 б) Godson W. L.— *Ibid.*, 1953, v. 79, p. 367.
57. Шляпников Г. В., Щегольков С. Г. Препринт ИАЭ № 2669.— Москва, 1976.
58. Биберман Л. М. В кн.: Низкотемпературная плазма/Пер. с англ.— М.: Мир, 1967, с. 93.
59. Биберман Л. М.— *ЖЭТФ*, 1947, т. 17, с. 416; 1949, т. 19, с. 584.
60. Holstein T.— *Phys. Rev.*, 1947, v. 72, p. 1212; 1951, v. 83, p. 1159.
61. Васильев А. П., Коган В. И.— *ДАН СССР*, 1966, т. 170, с. 1044.
62. Коган В. И., Абрамов В. А., Васильев А. П.— *JQSRT*, 1968, v. 8, p. 1833.
63. Швед Г. М. *Астрон. ж.*, 1974, т. 51, с. 841.
64. Остроухова И. И., Шляпников Г. В.— *ЖЭТФ*, 1978, т. 74, с. 1357.
65. Кутепов А. А., Швед Г. М.— *Изв. АН СССР. Сер. «Физика атмосферы и океана»*, 1978, т. 14, с. 28.
66. Holland H. D.— In: *Petrol. Studies (Buddington Memorial Volume)* Geol. Soc. Am., 1962, p. 447.
67. Holland H. D. In: *Origin and Evolution of Atmosphere and Oceans*/Ed. P. Brancazio, A. G. W. Cameron — N. Y.: Wiley, 1964.— P. 86.
68. Мухин Л. М., Мороз В. И.— *Письма Астрон. ж.*, 1977, т. 3, с. 78.
69. Мороз В. И., Мухин Л. М. Препринт ИКИ АН СССР № 337.— Москва, 1977.
70. Manabe S., Wetherald R. M.— *J. Atm. Sci.*, 1967, v. 24, p. 241.
71. Rasool S. I., Schneider S. H.— *Science*, 1971, v. 178, p. 138.
72. Ракипова Л. Р., Вишнякова О. Н.— *Метеорол. и гидрол.*, 1973, № 5, с. 23.
73. Sellers W. D.— *J. Appl. Meteor.*, 1974, v. 13, p. 831.
74. Будыко М. И. Изменение климата.— М.: Гидрометеоздат, 1974.
75. Manabe S., Wetherald R. M.— *J. Atm. Sci.*, 1975, v. 32, p. 3.
76. Manabe S.— In: *The Changing Global Environment*/Ed. S. F. Singer.— Dordrecht, Holland: D. Reidel, 1975 — P. 73.
77. Schneider S. H.— *J. Atm. Sci.*, 1975, v. 32, p. 2060.
78. Кондратьев К. Я. Новое в теории климата.— Л.: Гидрометеоздат, 1976.
79. Смирнов Б. М., Шляпников Г. В.— *ДАН СССР*, 1978, т. 241, с. 84.
80. Кондратьев К. Я., Нийлиск Х. Ю., Ноорма Р. Ю.— В кн.: *Радиационные исследования в атмосфере*. Л.: Гидрометеоздат, 1972.— С. 275.
81. Ротти Р. М.— *УФН*, 1978, т. 126, с. 531.
82. Смирнов Б. М.— *УФН*, 1978, т. 126, с. 527.
83. Куликов Н. А., Сидоренко Н. С. Планета Земля.— М.: Наука, 1972.
84. Блютген И. География климатов.— М.: Прогресс, 1972.
85. Остроухова И. И., Шляпников Г. В.— *ТВТ*, 1977, т. 15, с. 744.
86. Wofsy S. C., McCorner J. C., McElroy M. B.— *J. Geophys. Res.*, 1972, v. 72, p. 4477.
87. Смирнов Б. М.— *УФН*, 1975, т. 117, с. 313.
88. Ramanathan V.— *Science*, 1975, v. 190, p. 50.
89. Wang W. C., Yung Y. L., Lacis A. A., Mo T., Hansen J. E.— *Science*, 1976, v. 194, p. 685.
90. Rowland F. S., Molina M. J.— *Rev. Geophys. and Space Phys.*, 1975, v. 13, p. 1; *J. Phys. Chem.*, 1976, v. 80, p. 2049.
91. Cunnold D., Alyea F., Prinn R.— *J. Geophys. Res.*, 1978, v. 83, p. 5493.
92. Meakin P. et al.— *Atmos. Environment*, 1978, v. 12, p. 1271.
93. Chang J. S., Penner J. E.— *Ibid.*, p. 1867.
94. Nicolet M.— *Rev. Geophys. and Space Phys.*, 1975, v. 13, p. 593.
95. Johnston H. S.— *Ibid.*, p. 637.