

УРАВНЕНИЕ ПЕРЕНОСА ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПЛОТНОМ МОЛЕКУЛЯРНОМ ГАЗЕ

*Б. М. Смирнов**

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 июня 2020 г.,
после переработки 26 июня 2020 г.
Принята к публикации 6 июля 2020 г.

Построено уравнение переноса инфракрасного излучения, распространяющегося над плоской поверхностью в плотном молекулярном газе с малыми градиентами температуры. Взаимодействие излучения с газом проявляется в излучательных переходах между колебательными, вращательными или колебательно-вращательными состояниями молекул. Поэтому спектр поглощения молекулярного газа включает сотни переходов, а коэффициент поглощения как функция частоты фотонов имеет осцилляционную структуру с максимумами в центрах соответствующих спектральных линий и минимумами между центрами соседних линий. Анализ уравнения переноса излучения для конкретных задач требует знания большого числа параметров для соответствующих излучательных переходов в молекулах, которые содержатся в банке данных HITRAN, и поэтому это уравнение может быть рассмотрено как дополнение к банку HITRAN. Изучены особенности использования уравнения переноса инфракрасного излучения в конкретных случаях.

DOI: 10.31857/S0044451020120032

1. ВВЕДЕНИЕ

Целью данной работы является вывод уравнения переноса излучения типа уравнения Бибермана–Голдстейна [1, 2] для плотного молекулярного газа и анализ парникового эффекта над горячей поверхностью, создаваемого смесью молекулярных газов. Уравнение Бибермана–Голдстейна описывает перенос резонансного излучения в газе, содержащем атомы. При этом входящие в это уравнение два состояния атома связаны дипольным излучательным переходом, так что верхнее состояние атома является резонансно-возбужденным по отношению к нижнему. Однако перенос излучения в молекулярном газе или смеси молекулярных газов имеет ряд следующих особенностей. Во-первых, переносимое излучением возбуждение в атомном газе связано с переходами между электронными состояниями атома, тогда как в молекулярном газе они относятся к переходу между колебательными и вращательными состояниями молекул. Поэтому если при анализе пере-

носа излучения в атомном газе можно ограничиться одним или несколькими переходами и, соответственно, одной или несколькими спектральными линиями, то в молекулярном газе при типичных условиях следует учитывать сотни спектральных линий.

Во-вторых, характерное время спонтанного излучательного перехода в атоме и молекуле различаются на несколько порядков величины. Поэтому в молекулярном газе время тушения возбужденного состояния молекулы в результате столкновений с окружающими молекулами при реальных условиях становится меньше времени излучательного перехода. Тем самым излучательные переходы не нарушают равновесия для возбужденных состояний молекул, которое устанавливается в молекулярном газе в результате столкновений молекул. Отсюда следует, что при типичных условиях в молекулярном газе реализуется термодинамическое равновесие [3–6] как для распределения по возбужденным состояниям молекулы, так и между молекулами и полем излучения. Термодинамическое равновесие означает, что молекулярный газ описывается определенной температурой. Для протяженных молекулярных систем имеет место локальное термодинамическое равновесие, т. е. температура газа меняется в простран-

* E-mail: bmsmirnov@gmail.com

стве, занятом газом. Конечно, заметное изменение температуры газа в пространстве в данном случае происходит на расстояниях, значительно превышающих длину свободного пробега молекулы в газе. При этом отметим, что данные условия нарушаются при давлениях газа ниже примерно 1 Торр, так что при атмосферных давлениях, на которые мы ориентируемся, условие термодинамического равновесия заведомо выполняется.

Приведем конкретные физические ситуации, на анализ которых рассчитано рассмотренное далее уравнение переноса излучения. Первый из рассматриваемых примеров — пожар. В этом случае выделение энергии происходит за счет химических процессов, в частности, в результате окисления органических соединений, а унос энергии — за счет конвективного переноса воздуха, как это имеет место при горении костра. При пожаре на поверхности к этому добавляется перенос энергии за счет излучения, вклад которого тем выше, чем интенсивнее пожар и, соответственно, чем выше температура горячей поверхности. К тому же, чем большую площадь занимает пожар, тем больший вклад в теплообмен вносит излучение по сравнению с конвективным переносом в воздухе. Однако излучение горячей поверхности частично поглощается молекулами и радикалами газа, находящегося над поверхностью, и частично возвращается назад. Совокупность этих процессов является парниковым эффектом, который в конечном итоге влияет на температуру горячей поверхности. С этих позиций можно рассмотреть практику тушения интенсивных пожаров, которая запрещает использование чистой воды. В этом случае в пространстве над горящим слоем наблюдается повышенное содержание молекул воды и радикалов ОН, которые являются эффективными излучателями и поглотителями при высоких температурах. Это усиливает поток излучения на горящую поверхность, что способствует повышению ее температуры.

Другой пример относится к парниковому эффекту в атмосфере Земли и других планет, который имеет ту же природу, что и в предыдущем примере. Именно, энергетический баланс поверхности почвы внутри парника включает в себя поглощение солнечного излучения этой поверхностью и испускание ею инфракрасного излучения. Этот баланс энергетических потоков определяет температуру поверхности. Если в качестве границы парника использовать материал, который свободно пропускает солнечное излучение, но является непрозрачным для инфракрасного излучения, то часть инфракрасно-

го излучения вернется обратно на поверхность, и его температура увеличится. Такой характер энергетического баланса поверхности является принципом парникового эффекта [7, 8]. В случае открытой поверхности над излучающим слоем, какой является атмосфера Земли или планет, роль перегородки играют оптически активные молекулы и малые частицы атмосферы, причем ее излучение создается компонентами, спектр поглощения которых захватывает инфракрасную область. В частности, основные компоненты атмосферы Земли, азот, кислород и аргон, являются прозрачными в инфракрасной области спектра, а ее парниковыми компонентами являются атмосферная вода и углекислый газ, а также облака, состоящие из микрокапель воды.

Третий пример среди рассматриваемых процессов излучения и поглощения в атмосфере относится к метеорологии и связан с погодой, динамика которой описывается набором текущих параметров атмосферы, включающих ее температуру, влажность, осадки. Для предсказания погоды необходимо решать ряд уравнений переноса, именно, перенос тепла, массы и влаги с использованием значений этих параметров в любой точке атмосферы и наряду с этим скоростей перемещения массы воздуха, тепла и влаги в каждой точке атмосферы в начальный момент времени. При этих условиях газодинамика позволяет определить распределение рассматриваемых параметров по пространству в ближайшее время, пока существует память о распределении этих параметров в прошлом. Ясно, что определенную роль в переносе энергии в этом случае играет перенос инфракрасного излучения, если атмосфера содержит эффективные излучатели и поглотители в инфракрасной области спектра. Для этой цели необходимо воспользоваться уравнением переноса инфракрасного излучения в атмосфере.

Суммируя рассмотренные примеры, получаем, что во всех случаях тепловое излучение в инфракрасной области спектра инициируется поверхностью и взаимодействует с находящимся над ним газом. Это взаимодействие сводится к поглощению фотонов молекулами с последующим их излучением. Тем самым, ориентируясь на приведенные примеры, можно упростить задачу, считая, что распределение оптически активных молекул зависит только от расстояния до горячей поверхности и однородно в других направлениях. В этом приближении ниже будет построено уравнение переноса инфракрасного излучения в молекулярном газе, который может содержать также малые частицы.

2. УРАВНЕНИЕ ПЕРЕНОСА ИЗЛУЧЕНИЯ В ПЛОСКОМ СЛОЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА

Нашей задачей является вывод уравнения переноса инфракрасного излучения над горячей поверхностью в случае, когда фотоны излучаются и поглощаются в данной точке пространства в результате переходов между состояниями молекул газа, находящегося над поверхностью. При этом имеется большое число похожих переходов, поскольку они связаны с колебательными и вращательными состояниями, а также эти переходы могут как создаваться состояниями разной природы, так и относиться к молекулам разного типа, которые находятся в газе. В результате спектры излучения и поглощения молекулярного газа состоят из большого числа спектральных линий (грубо, сотен для каждой молекулярной компоненты). Эти линии уширяются в результате столкновений излучающей частицы и окружающих ее молекул.

Ориентируясь на приведенные выше примеры переноса инфракрасного излучения с участием молекулярного газа, будем считать, что параметры газа зависят только от расстояния h до плоской горячей поверхности, над которой находится газ (рис. 1). Более того, рассматриваемый слой молекулярного газа является слабонеоднородным, т. е. температура газа мало изменяется на длине свободного пробега фотонов при характерных частотах, ответственных за перенос излучения. Далее при анализе переноса излучения будем опираться на модель «линия-залиней» [9, 10], в рамках которой параметры излучения определяются для каждой частоты и затем усредняются или суммируются по частотам. Кроме того, мы используем закон Кирхгофа [11] или принцип детального равновесия, который устанавливает связь между прямыми и обратными процессами, т. е. между процессами поглощения и излучения в рассматриваемом случае. Это позволяет использовать коэффициент поглощения k_ω , который является параметром процесса поглощения, как характеристику процесса эмиссии фотонов.

Представим параметры и величины, используемые далее для описания распространения инфракрасного излучения в молекулярном газе. Ключевым параметром для этой цели является коэффициент поглощения k_ω , так что обратная величина $1/k_\omega$ — длина свободного пробега фотонов данной частоты. Оптическая толщина слоя u_ω вводится как

$$u_\omega(L) = \int_0^L k_\omega(h) dh, \quad (2.1)$$

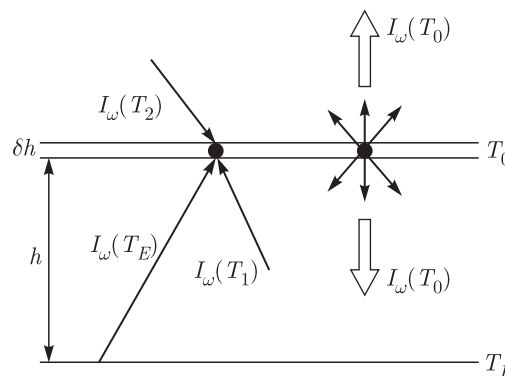


Рис. 1. Характер излучательных переходов в молекулярном газе с участием горячей плоской поверхности для тонкого плоского слоя, находящегося над этой поверхностью

где L — толщина слоя или проекция траектории фотона на направление, перпендикулярное к поверхности. Геометрия распространения фотонов в молекулярном газе представлена на рис. 1, и если фотон распространяется под углом θ к поверхности, то величина

$$P = \exp \left[-\frac{u_\omega(h)}{\cos \theta} \right] \quad (2.2)$$

является вероятностью выживания фотона после прохождения данного участка траектории.

Поток излучения с поверхности абсолютно черного тела, $I_\omega(T)$, температура которого равна T , дается формулой Планка [12, 13]

$$I_\omega(T) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^2 \left[\exp \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right) - 1 \right]}. \quad (2.3)$$

Введем также фактор непрозрачности газового слоя $g(u_\omega)$, который для плоского слоя определяется формулой [14–16]

$$g(u_\omega) = \int_0^1 d \cos \theta \int_0^{u_\omega} du_L \exp \left(-\frac{u_L}{\cos \theta} \right) = 2 \int_0^1 \cos \theta \cdot d \cos \theta \left[1 - \exp \left(-\frac{u_\omega}{\cos \theta} \right) \right], \quad (2.4)$$

где u_ω — оптическая толщина слоя, находящегося над излучающей поверхностью, u_L — текущая оптическая толщина на данной частоте. Далее построим уравнение переноса излучения рассматриваемой частоты на основании этих параметров и данных рис. 1.

Выделим тонкий слой газа, параллельный излучающей поверхности и представленный на рис. 1.

Обозначим толщину этого слоя как δh , его оптическую толщину посредством δu_ω ; введем также температуру T_0 пробного слоя и расстояние h от излучающей поверхности. Обозначим суммарный поток, поглощаемый и испускаемый рассматриваемым слоем, как J_ω , что дает для изменения мощности для фотонов частоты ω величину $J_\omega \delta u_\omega$ при учете процесса излучения и поглощения для данного слоя. Соответственно, вклад излучательных процессов в изменение температуры газа в рассматриваемом слое составляет

$$C_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{rad} = \int d\omega J_\omega k_\omega. \quad (2.5)$$

Здесь C_p — теплоемкость на единицу объема для рассматриваемого газа, содержащего оптически активные молекулы, индекс «rad» означает, что изменение температуры слоя связано с излучательными процессами.

На рис. 1 представлены четыре потока излучения, из которых складывается суммарный поток излучения J_ω . На основании данных этого рисунка получим следующее выражение для полного потока излучения

$$J_\omega = I_\omega(T_E)g(u_\omega^\uparrow) + I_\omega(T_1) [1 - g(u_\omega^\uparrow)] + I_\omega(T_1) [1 - g(u_\omega^\downarrow)] - 2I_\omega(T). \quad (2.6)$$

Это уравнение описывает взаимодействие излучения на данной частоте с газом, находящимся над горячей поверхностью, температура которой равна T_E и которая излучает как абсолютно черное тело. Газ находится в термодинамическом равновесии с излучением в каждой точке пространства, а температура газа монотонно и медленно изменяется по мере удаления от горячей поверхности. Критерий медленного изменения температуры в случае $\hbar\omega > T$ (температура T здесь и далее выражается в единицах энергии), т. е. критерий слабой неоднородности газа имеет вид [17, 18]

$$\frac{\hbar\omega}{T^2} \frac{dT}{k_\omega dh} \ll 1. \quad (2.7)$$

Этот критерий означает, что температура газа мало изменяется при смещении на расстояние порядка длины пробега фотона данной частоты относительно поглощения (порядка $1/k_\omega$).

Теперь вернемся к уравнению (2.6). Первый член этого уравнения представляет собой поток излучения, который испускается горячей поверхностью, температура которой равна T_E , и далее поглощается пробным слоем. Второй член описывает излу-

чение объема газа, который находится между горячей поверхностью и пробным слоем газа и достигает пробного слоя. Третий член представляет собой поток излучения, испускаемый объемом газа над пробным слоем газа. При этом оптическая плотность газа между горячей поверхностью и пробным слоем газа, u_ω^\uparrow , а также оптическая плотность газа над пробным слоем газа, u_ω^\downarrow , даются выражениями

$$u_\omega^\uparrow = \int_0^h k_\omega(z) dz, \quad u_\omega^\downarrow = \int_h^\infty k_\omega(z) dz. \quad (2.8)$$

Далее, T_1 является излучательной температурой потока, который создается газом, находящимся в промежутке между горячей поверхностью и пробным слоем газа, T_2 — излучательная температура для потока фотонов на пробный слой газа, который создается объемом газа, находящимся над пробным слоем газа. При рассматриваемых условиях термодинамического равновесия и монотонно изменяющейся температуры как функции расстояния до горячей поверхности эти излучательные температуры являются температурами соответствующих слоев газа [15, 16]:

$$T_1 = T(h_\omega^\uparrow), \quad T_2 = T(h_\omega^\downarrow). \quad (2.9)$$

При этом соответствующие расстояния от горячей поверхности для потоков излучения со стороны горячей поверхности h_ω^\uparrow и с обратной стороны h_ω^\downarrow определяются формулами [15, 16]

$$\int_{h_\omega^\uparrow}^h k_\omega(z) dz = \frac{u_\omega^\uparrow}{2 \exp(-u_\omega^\uparrow) + 1.5u_\omega^\uparrow}, \quad (2.10)$$

$$\int_h^{h_\omega^\downarrow} k_\omega(z) dz = \frac{u_\omega^\downarrow}{2 \exp(-u_\omega^\downarrow) + 1.5u_\omega^\downarrow}.$$

Таким образом, уравнение переноса излучения (2.5), (2.10) описывает взаимодействие излучения с молекулярным газом в результате излучательных переходов между колебательными и (или) вращательными состояниями находящихся в нем молекул. Это уравнение справедливо для плотного газа, где выполняется условие локального термодинамического равновесия, а также при условии медленного изменения температуры газа по мере удаления от горячей поверхности в соответствии с критерием (2.7). Далее проанализируем это уравнение.

Прежде всего выясним, при каких условиях уравнение (2.10) полезно для анализа реальной ситуации. Во Введении представлены три примера,

где инфракрасное излучение газа, находящегося над плоской горячей поверхностью, влияет на состояние этого газа. В частности, в случае парникового эффекта для атмосферы Земли имеем из энергетического баланса Земли и ее атмосферы, составленного NASA [19] и Всемирной метеорологической организацией [20, 21], что мощность солнечного излучения в видимой области спектра, поглощаемая поверхностью Земли, примерно вдвое меньше поглощаемой ею мощности инфракрасного излучения, создаваемого атмосферой. Далее, критерий (2.7) в случае модели стандартной атмосферы [22], т. е. для атмосферы со средними параметрами вблизи поверхности Земли ($dT/dt = 6.5$ К/км, $T_E = 288$ К), а также вблизи максимума потока излучения как функции частоты, который согласно формуле (2.3) равен примерно $\hbar\omega \approx 3T$ (закон Вина), имеет вид

$$k_\omega \gg 0.07 \text{ км}^{-1}.$$

Поскольку тепловое излучение атмосферы в основном создается нижними слоями тропосферы на высотах до 3–5 км, этот критерий заведомо выполняется для молекулярных переходов, вносящих основной вклад в формируемый атмосферой поток излучения.

Отсюда можно сделать вывод, что уравнение (2.10) полезно для анализа больших и протяженных молекулярных систем. Наиболее подходящей системой такого рода является атмосфера Земли, на которую будем далее ориентироваться. Представленное уравнение переноса инфракрасного излучения полезно для анализа теплового состояния атмосферы при предсказании погоды в ближайшее время на основе данных по пространственным распределениям температуры атмосферы, ее влажности и скоростям движения ее областей в начальный момент времени. Добавление к соответствующим уравнениям уравнения переноса излучения (2.10) улучшит прогноз, относящийся к эволюции атмосферы. Далее мы рассмотрим также другие случаи, представленные во Введении.

3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Выше мы описывали процессы излучения и поглощения молекулярного газа, находящегося над горячей поверхностью, связывая их параметры с коэффициентом поглощения фотонов на данной частоте молекулами газа. Далее рассмотрим особенности этой величины для молекулярного газа, опира-

ясь на молекулярную спектроскопию. Молекулярная спектроскопия развивалась вслед за квантовой механикой, и одной из ее целей является определить спектры молекул, времена излучательных переходов между состояниями молекул и правила отбора для них (например, [23–25]). За последние десятилетия состояние молекулярной спектроскопии заметно изменилось. Разрешение детекторов инфракрасного излучения существенно уменьшилось, как и ширина спектра испускаемого излучения для источников инфракрасного излучения. Современная спектральная техника, позволяющая анализировать как отдельные спектральные линии, так и перекрытие соседних спектральных линий, относится к молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Существенный прогресс произошел и в теории излучательных переходов за счет возможностей современных компьютеров. На основе всего этого создан банк данных HITRAN [26–29] для параметров излучательных переходов большого числа молекул.

Банк молекулярных спектроскопических данных HITRAN позволяет простым способом вычислить коэффициент поглощения для молекулярного газа данного состава. Рассмотрим это ниже для случая однокомпонентного молекулярного газа, для которого коэффициент поглощения k_ω на частоте ω может быть представлен в виде [30]

$$k_\omega = N \sum_j S_j(T) a_{\omega-\omega_j}. \quad (3.1)$$

Здесь N — суммарная плотность молекул данного сорта, ω_j — частота для центра j -й спектральной линии, $S_j(T)$ — интенсивность данного перехода при температуре газа T , $a_{\omega-\omega_j}$ — функция распределения по частотам для испускаемых фотонов. Здесь мы рассматриваем некогерентное излучение и поэтому суммируем интенсивности излучения от отдельных молекул и спектральных линий. Далее, ориентируясь на плотный молекулярный газ, мы ограничимся ударным уширением спектральных линий в результате столкновения с молекулами газа, для которого функция распределения фотонов по частотам имеет лоренцеву форму [31]:

$$a_{\omega-\omega_j} = \frac{\nu_j}{2\pi[(\omega - \omega_j)^2 + (\nu_j/2)^2]},$$

где ν_j — ширина j -й спектральной линии. Кроме того, основная температурная зависимость интенсивности перехода $S_j(T)$ является экспоненциальной, т. е.

$$S_j(T) = S_j(T_0) \exp\left(\frac{\varepsilon_j}{T_0} - \frac{\varepsilon_j}{T}\right),$$

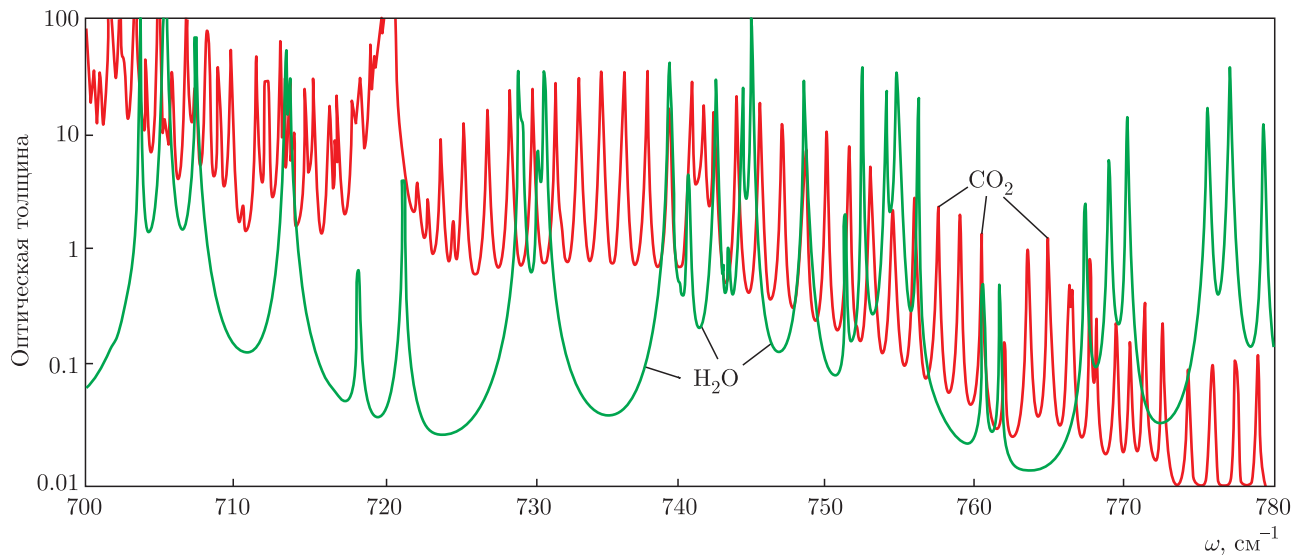


Рис. 2. (В цвете онлайн) Оптическая толщина атмосферы Земли между поверхностью Земли и облаками для стандартной атмосферы [22] за счет молекул CO₂ (красный цвет) и молекулами H₂O (зеленый цвет) для диапазона частот 700–780 см⁻¹ [16]

где ε_j — энергия возбуждения j -го уровня. В результате формула (3.1) принимает вид

$$k_\omega = N \sum_j \frac{S_j(T_0)\nu_j}{2\pi[(\omega - \omega_j)^2 + (\nu_j/2)^2]} \times \exp\left(\frac{\varepsilon_j}{T_0} - \frac{\varepsilon_j}{T}\right). \quad (3.2)$$

Согласно этой формуле, для определения коэффициента поглощения для каждого излучательного перехода используются четыре параметра, а именно, центральная частота ω_j этого перехода, соответствующая центру спектральной линии, ширина ν_j спектральной линии, интенсивность $S_j(T_0)$ этого перехода при указанной температуре T_0 и энергия возбуждения ε_j для нижнего состояния этого излучательного перехода.

Очевидно, в случае, если газ содержит несколько оптически активных компонент, то, считая суммарное излучение на данной частоте, производимое разными молекулами (и частицами) газа, некогерентным, можно представить интенсивность излучения из данного элемента объема как сумму интенсивностей излучения, создаваемого отдельными молекулами (и частицами). Соответственно, полный коэффициент поглощения k_ω на данной частоте является суммой коэффициентов поглощения за счет содержащихся в нем компонент. Именно,

$$k_\omega = \sum_i k_\omega^i, \quad (3.3)$$

где k_ω^i — коэффициент поглощения на данной частоте за счет i -й компоненты.

В качестве примера рассмотрим парниковый эффект в атмосфере Земли. Парниковыми компонентами атмосферы являются молекулы воды и углекислого газа, а также микрокапли воды, образующие облака. Эти компоненты определяют примерно 98% потока инфракрасного излучения, которое создается в атмосфере и поглощается поверхностью Земли [32]. Находящиеся в атмосфере молекулы азота, кислорода и атомы аргона составляют буферный газ, который включает в себя основную массу атмосферы, но не участвует в рассматриваемых излучательных процессах. При этом облака сосредоточены в атмосфере, начиная с определенной высоты, и средняя оптическая толщина атмосферы за счет облаков в инфракрасной области спектра больше единицы. Поэтому инфракрасное излучение молекул воды и углекислого газа достигает поверхности Земли, если оно не экранируется облаками. В качестве примера на рис. 2 приводится зависимость от частоты фотонов для оптической толщины атмосферы, создаваемой молекулами воды и углекислого газа вблизи границы полосы поглощения молекул углекислого газа.

На рис. 3 приводится излучательная температура для потока фотонов из атмосферы до поверхности Земли в рамках модели стандартной атмосферы [22] в предположении, что облака находятся на

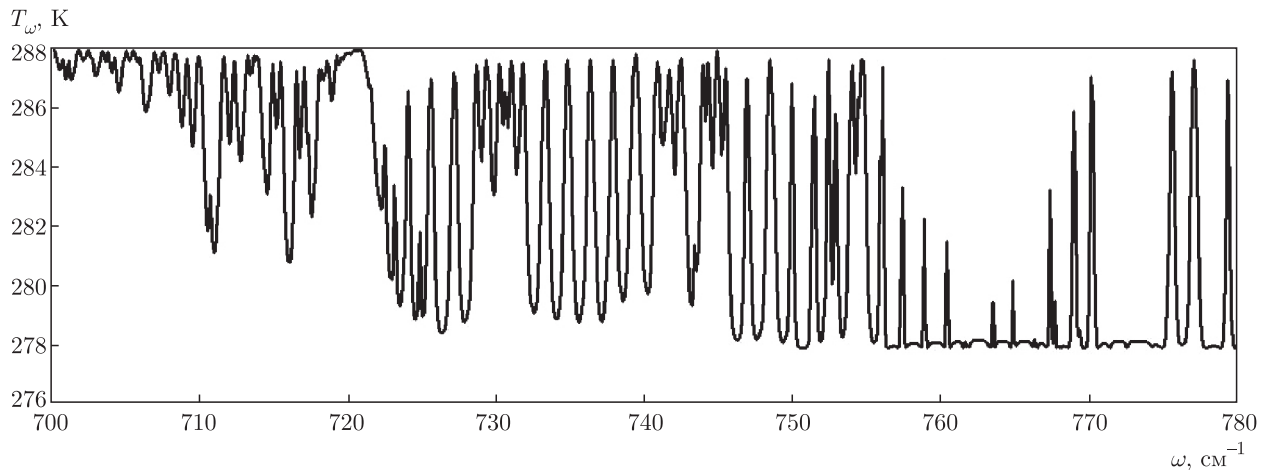


Рис. 3. Излучательная температура для атмосферного воздуха, находящегося в промежутке атмосферы Земли между поверхностью Земли и облаками для стандартной атмосферы [22] в результате взаимодействия с молекулами углекислого газа и воды для диапазона частот $700\text{--}780\text{ см}^{-1}$ [16]

высоте 3 км и экранируют излучение, формируемое на больших высотах. При этом в силу термодинамического равновесия температура излучения, создаваемого на данной высоте, равна температуре атмосферы на этой высоте. Излучательные температуры, которые ответственны за эмиссию атмосферы, направленную на поверхность Земли, находятся в узком интервале значений. Например, если коэффициент поглощения атмосферы в инфракрасной области спектра считать не зависящим от частоты, то температура излучения составляет 276 К [33], что близко к температуре поверхности Земли $T_E = 288\text{ К}$. Казалось бы, при этих условиях удобно использовать предположение, что температура излучения совпадает с температурой поверхности Земли. Такое предположение подходит для оценок. В частности, например, на границе полосы поглощения молекул углекислого газа при частоте 760 см^{-1} расхождение между потоками излучения, один из которых испускается поверхностью Земли, а другой вычисляется в соответствии с данными рис. 3, составляет 25%. Поэтому предположение, что температура излучения, направленного на поверхность Земли, не зависит от высоты создаваемого его слоя, подходит только для оценок.

4. ОСОБЕННОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ ПРОТЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Как видно, банк данных HITRAN является уникальным инструментом, позволяющим определить

коэффициент поглощения плотного молекулярного газа и далее на основе этого другие излучательные характеристики конкретных молекулярных систем. Представленное выше уравнение переноса инфракрасного излучения для протяженных систем молекулярного газа также способствует этому. Очевидно, такие же банки могли бы быть созданы и для материалов, находящихся в жидком и твердом состояниях. При этом банк данных HITRAN учитывает принципиальные особенности молекулярных систем, сформулированные в молекулярной спектроскопии, в частности, правила отбора при излучательных переходах в молекулах. Однако как тонкий инструмент этот банк требует квалифицированного обращения с его данными. К чему приводит неграмотное использование методов молекулярной спектроскопии, демонстрирует рассмотренный ниже пример, который относится к изменению глобальной температуры Земли при удвоении концентрации атмосферного углекислого газа за счет парникового эффекта.

Действительно, увеличение концентрации любой парниковой компоненты в атмосфере Земли вызывает рост потока инфракрасного излучения на поверхность Земли, что ведет к повышению глобальной температуры. Согласно климатологическим моделям, удвоение концентрации углекислого газа в атмосфере Земли вызывает рост глобальной температуры, равный

$$\Delta T = 3.0 \pm 1.5\text{ }^\circ\text{C}. \quad (4.1)$$

Эта цифра, которая является средней по целому ряду расчетов с использованием предположения климатологических моделей, что спектры молекул H_2O и CO_2 не перекрываются в инфракрасной области спектра, была представлена как результат работы межправительственной панели по климату [34]. Затем эта цифра легла в основу парижских соглашений по климату 2015 г. [35], целью которого было собрать фонд, ежегодный суммарный взнос в который превышает ВВП нашей страны.

Оставив в стороне политические и финансовые аспекты этого фонда, покажем физическую ошибку в климатологической модели. Анализ этой ошибки подробно представлен в работах автора [36, 37], а здесь мы остановимся только на ее причине. Видимо, история развития этой проблемы стала одной из причин данной ошибки. Данная проблема была поставлена шведским ученым Аррениусом в конце 19 века в форме «влияет ли каким-либо образом на температуру Земли присутствие в атмосфере теплопоглощающих газов?» [38]. На самом деле Аррениус в указанной работе исследовал эксперименты Лэнгли по рассеянию солнечного излучения от Луны. По мере вращения Земли угол прохождения этого сигнала к детектору меняется, что позволило проанализировать поглощение атмосферой излучения для наиболее сильных резонансных колебательных переходов в молекулах CO_2 и H_2O , которые не играют роли в тепловом излучении атмосферы.

Последующие расчеты теплового излучения Земли проводились при ограниченной информации об излучательных параметрах молекулярных газов. В частности, согласно расчетам Пласса и Фивела [39, 40] для теплового излучения атмосферы в области длин волн 12–18 мкм, учет перекрытия спектров молекул CO_2 и H_2O в соответствии с существующей в то время информацией уменьшает полный поток излучения атмосферы на 20%. При той точности расчетов взаимодействием спектров молекул в данной работе пренебрегалось, т. е. предполагалось, что увеличение концентрации углекислого газа в атмосфере не приводит к изменению потока излучения из атмосферы, создаваемого молекулами воды и углекислого газа. Именно это предположение используется в климатологических моделях.

Рассмотрим реальную картину происходящих изменений в интересующем нас процессе. Увеличение концентрации молекул углекислого газа в атмосфере ведет как к росту потока фотонов на поверхность Земли, $\Delta J(\text{CO}_2)$, создаваемого молекулами углекислого газа, так и к росту ΔJ_t — суммарного потока фотонов из атмосферы на поверхность

Земли. При этом одновременно происходит изменение потоков за счет других парниковых компонент, именно, за счет молекул воды, $\Delta J(\text{H}_2\text{O})$, и облаков, ΔJ_{cl} , причем баланс этих изменений отвечает уравнению

$$\Delta J_t = \Delta J(\text{CO}_2) + \Delta J(\text{H}_2\text{O}) + \Delta J_{cl}. \quad (4.2)$$

В климатологических моделях пренебрегается изменением потоков излучения на поверхность Земли в результате излучения молекул воды, $\Delta J(\text{H}_2\text{O})$, и микрокапель облаков, ΔJ_{cl} , при изменении концентрации молекул углекислого газа в атмосфере. Это имеет место при отсутствии перекрытия спектров излучающих парниковых компонент. При этом использование данных банка HITRAN для излучательных параметров молекул, а также теории Ми [41] для поглощения излучения микрокаплями воды, образующими облака, приводит к следующему изменению глобальной температуры при удвоении концентрации атмосферного углекислого газа [16]:

$$\Delta T = 0.6 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (4.3)$$

Указанная ошибка возникает в результате перевода изменения потока излучения в изменение глобальной температуры.

Из сравнения величин (4.1) и (4.3) следует, что пренебрежение перекрытием спектров в данном случае в несколько раз изменяет результат. Однако, согласно закону Кирхгофа [11], излучатели являются одновременно поглотителями, т. е. появление новых молекул углекислого газа в атмосфере ведет к дополнительному поглощению излучения, создаваемого молекулами воды и микрокаплями воды, из которых состоят облака. Поэтому изменение потока излучения атмосферы при увеличении концентрации одной из парниковых компонент меньше в присутствии других излучающих компонент, чем в их отсутствии.

В дополнение к сказанному приведем значения изменения потоков излучения из атмосферы на поверхность Земли в результате удвоения концентрации молекул углекислого газа в атмосфере за счет каждой из парниковых компонент, учитывая, что этот эффект наиболее сильный вблизи границы поглощения молекул углекислого газа или в полосах поглощения с малой оптической толщиной атмосферы [36, 37]. Вблизи левой границы полосы поглощения молекул CO_2 в диапазоне частот 580–620 cm^{-1} изменения потоков излучения в формуле (4.2) составляют

$$\Delta J(\text{CO}_2) = 1.77 \text{ Вт/м}^2, \quad \Delta J(\text{H}_2\text{O}) = -1.63 \text{ Вт/м}^2, \\ \Delta J_{cl} = -0.07 \text{ Вт/м}^2.$$

Вблизи правой границы полосы поглощения молекул CO_2 в диапазоне частот $740\text{--}780\text{ см}^{-1}$ эти изменения потоков излучения составляют

$$\Delta J(\text{CO}_2) = 1.63\text{ Вт/м}^2, \quad \Delta J(\text{H}_2\text{O}) = -0.12\text{ Вт/м}^2, \\ \Delta J_{cl} = -0.44\text{ Вт/м}^2.$$

В области слабого поглощения молекулами CO_2 в диапазоне частот $950\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ эти изменения равны

$$\Delta J(\text{CO}_2) = 1.07\text{ Вт/м}^2, \quad \Delta J(\text{H}_2\text{O}) = -0.1\text{ Вт/м}^2, \\ \Delta J_{cl} = -0.04\text{ Вт/м}^2.$$

Наконец, просуммированные по всем частотам рассматриваемые изменения потоков составляют

$$\Delta J(\text{CO}_2) = 7.2\text{ Вт/м}^2, \quad \Delta J(\text{H}_2\text{O}) = -3.0\text{ Вт/м}^2, \\ \Delta J_{cl} = -2.9\text{ Вт/м}^2, \quad \Delta J_t = 1.3\text{ Вт/м}^2.$$

Эти цифры [16] получены на основе данных банка HITRAN и свидетельствуют о существенной роли взаимодействия спектров для рассматриваемых изменений.

Приведенный пример дает урок, согласно которому использование современных спектроскопических данных требует понимания физики рассматриваемых объектов и явлений. То же относится и к уравнению переноса инфракрасного излучения (2.10), которое описывает одномерный случай и относится к протяженной молекулярной газовой системе, включающей в себя и микрочастицы. Скажем, это уравнение не подходит для анализа пожара в доме-башне, однако, если горит лес на большой площади или пожар связан с горением химических веществ, распределенных по большой площади, это уравнение позволяет проанализировать перенос, связанный с излучением. В результате на основании уравнения переноса излучения можно оценить температуру поверхности и скорость горения при этой температуре. Для этого необходимо иметь информацию о продуктах горения и их излучательных параметрах. Как видно, современная база данных HITRAN, возможно, содержит такую информацию, и практические задачи могут содействовать расширению этого банка данных.

Представим еще один пример использования уравнения переноса инфракрасного излучения (2.10), относящийся к гидроэлектростанциям. Согласно концепции гидроэлектростанций, внизу по течению реки создаются водохранилища, т. е. большие площади поверхности Земли покрываются водой. До строительства гидроэлектростанции влажность на этих площадях была ограничена, после их

строительства влажность воздуха становится равной 100%. Изменение состава атмосферы приводит к дополнительному потоку излучения, так что дополнительная мощность потока излучения на поверхность сравнима с мощностью электростанций [16]. Уравнение переноса инфракрасного излучения (2.10) позволяет заранее определить эту мощность и более глубоко проанализировать последствия соответствующего строительства.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По мере развития компьютерной техники расширяется круг задач, относящихся к физическим процессам и явлениям, которые могут быть решены численно. Однако надежное компьютерное моделирование требует дополнительной информации и правильного понимания физической природы рассматриваемых явлений. Как показывает пример с анализом парникового эффекта в атмосфере Земли в результате изменения концентрации углекислого газа, заложенные в компьютерные программы ошибочные концепции могут привести к ложным выводам. При анализе задач, связанных с излучением молекулярных газов, объединение молекулярной спектроскопии с банком данных HITRAN открывает новые возможности. Присоединение к этому представленного выше уравнения переноса инфракрасного излучения для протяженных молекулярных систем способствует расширению этих возможностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Биберман, ЖЭТФ **17**, 416 (1947).
2. T. Holstein, Phys. Rev. **72**, 1212 (1947).
3. P. M. Morse, *Thermal Physics*, Benjamin Inc., New York (1964).
4. D. Ter Haar and H. Wergeland, *Elements of Thermodynamics*, Addison-Wesley, Reading (1967).
5. R. Kubo, *Thermodynamics*, North Holland, Amsterdam (1968).
6. C. Kittel and H. Kroemer, *Thermal Physics*, Wiley, New York (1980).
7. J. B. J. Fourier, Ann. Chem. Phys. **27**, 136 (1824).
8. J. B. J. Fourier, Mem. Acad. Roy. Sci. **7**, 569 (1827).
9. R. M. Goody, *Atmospheric Radiation: Theoretical Basis*, Oxford Univ. Press, London (1964).

10. R. M. Goody and Y. L. Yung, *Principles of Atmospheric Physics and Chemistry*, Oxford Univ. Press, New York (1995).
11. G. Kirchhoff and R. Bunsen, *Ann. der Phys. Chem.* **109**, 275 (1860).
12. F. Reif, *Statistical and Thermal Physics*, McGraw Hill, Boston (1965).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, т. 1, Наука, Москва (1976).
14. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Физматгиз, Москва (1964).
15. Б. М. Смирнов, *ЖЭТФ* **153**, 538 (2018).
16. B. M. Smirnov, *Transport of Infrared Atmospheric Radiation*, de Gruyter, Berlin (2020).
17. B. M. Smirnov, *J. Phys. D* **51**, 214004 (2018).
18. B. M. Smirnov, *Physics of Ionized Gases*, Wiley, New York (2001).
19. *Understanding Climate Change*, Nat. Acad. Science, Washington (1975).
20. J. T. Kiehl and K. E. Trenberth, *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* **78**, 197 (1997).
21. K. E. Trenberth, J. T. Fasullo, and J. T. Kiehl, *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* **90**, 311 (2009).
22. *U. S. Standard Atmosphere*, U. S. Government Printing Office, Washington (1976).
23. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold, Princeton (1945).
24. М. А. Ельяшевич, *Молекулярная спектроскопия*, Физматгиз, Москва (1963).
25. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, Москва (1964).
26. L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130**, 4 (2013).
27. I. E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hill et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **203**, 3 (2017).
28. <https://www.cfa.harvard.edu/>.
29. <http://www.hitran.iao.ru/home>.
30. M. Simeckova, D. Jacquemart, L. S. Rothman et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **98**, 130 (2006).
31. I. I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions*, Springer, Berlin (1979).
32. Б. М. Смирнов, *ТВТ* **57**, 609 (2019).
33. B. M. Smirnov, *Europhys. Lett.* **114**, 24005 (2016).
34. *Intergovernmental Panel on Climate Change*, *Nature* **501**, 297; 298 (2013) (<http://www.ipcc.ch/pdf/assessment?report/ar5/wg1/WGIAR5-SPM-brochure-en.pdf>).
35. <http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21>.
36. B. M. Smirnov, *Int. Rev. At. Mol. Phys.* **10**, 39 (2019).
37. B. M. Smirnov, *J. Atmos. Sci. Res.* **2**(4), 21 (2019).
38. S. Arrhenius, *Phil. Mag.* **41**, 237 (1896).
39. G. N. Plass, *Tellus* **VIII**, 141 (1956).
40. G. N. Plass and D. I. Fivel, *Quant. J. Roy. Met. Soc.* **81**, 48 (1956).
41. G. Mie, *Ann. der Phys.* **330**, 377 (1908).