

Б. М. СМЕРНОВ

## ПОГЛОЩЕНИЕ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СЛОЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 28 IV 1973)

При прохождении через слой молекулярного газа инфракрасное излучение поглощается молекулами газа, вызывая колебательное возбуждение молекул. Особенности распространения инфракрасного излучения в молекулярном газе связаны с большими временами излучательных переходов между колебательными состояниями молекулы. Колебательно-возбужденная молекула в не очень разреженном газе теряет свое возбуждение в результате соударения с окружающими молекулами, а не за счет излучения, поэтому при исследовании распространения инфракрасного излучения в молекулярном газе можно считать, что поглощенное излучение преобразуется в тепловую энергию молекул газа.

Коэффициент поглощения инфракрасного излучения слоем молекулярного газа как функция частоты излучения имеет вид гребенки с максимумами, отвечающими поглощению на соответствующих колебательно-вращательных переходах, и минимумами в промежутках между ними. Величина коэффициента поглощения в соседних максимумах и минимумах может сильно различаться, что влияет на характер поглощения излучения слоем молекулярного газа. В частности, часто используемое модельное решение задачи прохождения инфракрасного излучения через слой газа, связанное с введением не зависящего от частоты излучения коэффициента поглощения, может привести к качественно неправильным результатам.

Если слой молекулярного газа, через который проходит инфракрасное излучение, достаточно плотен, то излучение поглощается и в некоторых минимумах коэффициента поглощения. Поглощение инфракрасного излучения в этом случае происходит в непрерывной зоне частот и ряде участков вблизи центров соответствующих колебательно-вращательных переходов. Вычисление ширины зоны позволяет установить, какая часть проходящего через слой излучения поглощается слоем и преобразуется в тепловую энергию газа. Эта задача и рассмотрена в данной работе.

Ширина зоны поглощения вычисляется для не сильно разреженного газа, когда уширение спектральной линии поглощения создается за счет соударений поглощающей молекулы с молекулами газа. Коэффициент поглощения инфракрасного излучения в результате колебательно-вращательного перехода молекулы (<sup>1, 2</sup>)

$$k_{\omega}(j) = \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} \left[ N_{0j} \frac{(2j'+1)}{(2j+1)} - N_{1j'} \right] \frac{a_{\omega}}{\tau_{j'j}}, \quad (1)$$

где  $\omega$  — частота перехода,  $1/\tau_{j'j}$  — частота спонтанного высвечивания молекулы с переходом из возбужденного колебательно-вращательного состояния,  $a_{\omega}$  — функция распределения испускаемых фотонов по частотам, так что  $a_{\omega} d\omega$  — вероятность излучения фотона с частотой, находящейся в интервале от  $\omega$  до  $\omega+d\omega$ ;  $N_{0j}$  означает число молекул, находящихся в состоянии с колебательным квантовым числом  $\nu$  и вращательным квантовым числом  $j$ , при этом, согласно правилам отбора,  $j' = j \pm 1$ .

Полная частота высвечивания из возбужденного колебательного состояния  $1/\tau = \sum (1/\tau_{j'}) = 2/\tau_{j'}$ , ибо  $j = j' \pm 1$  и  $j \gg 1$ .

Плотность молекул в рассматриваемом колебательно-вращательном состоянии определяется формулой Больцмана

$$N_{vj} = N \frac{B}{T} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{T}\right) \right] (2j+1) \exp\left[\frac{-\hbar\omega_0 v - B j(j+1)}{T}\right], \quad (2)$$

где  $\hbar\omega_0$  — энергия возбуждения рассматриваемого колебательного кванта,  $B$  — вращательная постоянная молекулы,  $N$  — полная плотность молекул,  $T$  — температура газа.

При плотностях поглощающего газа, превышающих  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, уширение спектральных линий рассматриваемых переходов обусловлено соударением поглощающих молекул с молекулами газа. Форма линии в этом случае лоренцевская и имеет вид

$$a_\omega = \frac{1}{2\pi} \Delta\omega_\pi \left[ \left(\frac{\Delta\omega_\pi}{2}\right)^2 + (\omega - \omega_j)^2 \right]^{-1}, \quad (3)$$

где  $\hbar\omega_j$  — энергия фотона в центре линии,  $\Delta\omega_\pi$  — ширина спектральной линии. С учетом (3) и (2) выражение для полного коэффициента поглощения газа за счет колебательно-вращательных переходов поглощающих молекул принимает вид

$$k_\omega = \frac{\pi c^2}{2\omega^2 T} N (1 - e^{-\hbar\omega_0/T})^2 \sum_j \frac{\Delta\omega_\pi}{\tau} (2j+1) \times \\ \times \exp\left[-\frac{B j(j+1)}{T}\right] \left[ \left(\frac{\Delta\omega_\pi}{2}\right)^2 + (\omega - \omega_j)^2 \right]^{-1}; \quad (4)$$

здесь энергия фотона в центре линии для  $P$ -ветви ( $j' = j+1$ ) равна  $\hbar\omega_j = \hbar\omega_0 + 2B(j+1)$ , а для  $R$ -ветви ( $j' = j-1$ ) равна  $\hbar\omega_j = \hbar\omega_0 - 2Bj$ .

Для выяснения возможности поглощения длинноволновых фотонов, которые испускаются поверхностью нагретого тела, введем зону поглощения, которая включает все области частот, так что испускаемые в этих областях частот фотоны поглощаются слоем газа с вероятностью, большей  $1/2$ . Считая, что поперечные размеры тела значительно превышают толщину слоя газа и фотоны излучаются поверхностью тела изотропно, получим условие поглощения испускаемого фотона с вероятностью, превышающей  $1/2$  в виде

$$\int_0^1 d \cos \theta \exp\left[-\int \frac{k_\omega dz}{\cos \theta}\right] \leq 1/2 \quad \text{или} \quad \int k_\omega dz \geq 1/4, \quad (5)$$

где  $\theta$  — угол между нормалью к поверхности тела и направлением движения фотона,  $z$  — высота над поверхностью тела. В левой части первого условия (5) представлена усредненная по углам вылета фотона вероятность того, что данный фотон не поглотится слоем газа. Во втором условии (5) интеграл по углам вычислен приближенно.

Коэффициент поглощения (4) пропорционален плотности поглощающих молекул газа, а ширина линии излучения  $\Delta\omega_\pi$  пропорциональна плотности всего газа. Если мы имеем дело с атмосферой планеты, то каждая из этих величин изменяется с увеличением высоты по закону  $N(z) = N(0) \exp(-z/2L)$ , где  $N(z)$ ,  $N(0)$  — плотность газа на высоте  $z$  и над поверхностью соответственно, причем в случае атмосферы Земли  $L = 17$  км. Учитывая приведенные соотношения и формулу (4) для коэффициента поглощения, приводим условие (5) к виду

$$k_\omega L \geq 1/4. \quad (6)$$

В случае постоянной плотности газа в слое  $L$  представляет собой толщину слоя, в случае переменной плотности коэффициент поглощения в формуле (6) берется у поверхности тела. При этом формула (6) справедлива для частот, находящихся не очень близко от центра линии соответствующего колебательно-вращательного перехода.

Согласно полученному результату (4) коэффициент поглощения как функция частоты имеет вид гребенки с максимумами, расположенными в точках  $\omega_j$ . Частоты  $\omega_j$  соответствуют центру линии соответствующего колебательно-вращательного перехода, причем расстояние между соседними  $\omega_j$  равно  $2B/\hbar$ . Определим значение вращательного момента  $j_{гр}$ , для которого в минимуме  $k_\omega$ , т. е. посередине между соседними центрами линий, выполняется условие (6)  $k_\omega L = 1/4$ . Используя для коэффициента поглощения формулу (4) и считая  $j_{гр} \gg 1$ , получим для  $j_{гр}$  следующее соотношение:

$$A(j_{гр} + 1/2) \exp \left[ -\frac{B}{T}(j_{гр} + 1/2)^2 \right] = 1, \quad (7)$$

$$A = \frac{\pi^3 c^2 \hbar^2 \Delta\omega_\pi}{\omega^2 BT\tau} NL \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega_0}{T} \right) \right]^2. \quad (8)$$

Зона поглощения, в которой выполняется условие (6), состоит из одной непрерывной широкой области частот, отвечающих переходу из состояний с вращательным моментом  $j < j_{гр}$ , и группы областей вблизи центров линий переходов с  $j > j_{гр}$ . Ширина непрерывной области равна  $\Delta\omega_1 = (2j_{гр} + 1)2B/\hbar$ , а сумма ширины остальных зон, как в этом нетрудно убедиться,  $\Delta\omega_2 = 8T/(\pi\hbar(j_{гр} + 1/2))$ . Полная ширина зоны поглощения оказывается равной

$$\Delta\omega = \frac{4B}{\hbar}(j_{гр} + 1/2) \left[ 1 + \frac{2T}{\pi B}(j_{гр} + 1/2)^{-2} \right]. \quad (9)$$

На основе полученных результатов определим, какая часть потока теплового излучения, испускаемого нагретым телом, поглотится молекулами слоя. Будем считать, что поверхность излучает как черное тело с температурой  $T$ , а молекулы слоя поглощают излучение в непрерывной зоне  $\omega_0 - 1/2\Delta\omega < \omega < \omega_0 + 1/2\Delta\omega$ . Тогда согласно выражению для потока излучения черного тела (3) слой газа поглотит следующую часть потока испускаемого излучения:

$$\Delta n = \frac{15}{\pi^4} \int_{x_0 - \Delta x/2}^{x_0 + \Delta x/2} x^3 (e^x - 1)^{-1} dx, \quad (10)$$

где  $x_0 = \hbar\omega_0/T$ ,  $\Delta x = \hbar\Delta\omega/T$ .

Определим ширину спектральной линии излучения  $\Delta\psi_\pi$ , которая входит в формулу (8); согласно общей теории ударного уширения спектральной линии (4)

$$\Delta\omega_\pi = N_0 \langle v\sigma \rangle, \quad (11)$$

где  $N_0$  — плотность возмущающих частиц, угловые скобки означают усреднение по относительным скоростям сталкивающихся частиц, а  $\sigma$  представляет собой полное сечение рассеяния частиц при потенциале взаимодействия, равном разности потенциалов взаимодействия для верхнего и нижнего состояний перехода.

При больших расстояниях  $R$  потенциал взаимодействия молекул имеет вид  $U(R) = -CR^{-6}$ , где  $C$  — постоянная Ван-дер-Ваальса. Используя выражение для полного сечения (4), получим для константы упругого столкновения молекул в этом случае

$$\langle v\sigma_{полн} \rangle = 12(c/\hbar)^{2/3} (T/\mu)^{3/10}, \quad (12)$$

где  $\mu$  — приведенная масса молекул.

В качестве константы упругого столкновения молекул в формуле (11) можно использовать выражение (12), подставив в него вместо постоянной Ван-дер-Ваальса  $C$  разность этих постоянных для колебательно-возбужденной и невозбужденной молекулы. Эта разность много меньше  $C$  и поэтому ее трудно оценить. В дальнейшем мы будем ориентироваться на формулу (12) как верхний предел интересующей нас константы. Нижним пределом для сечения уширения в формуле (11) является сечение захвата при соударении молекул.

В результате захвата молекулы сближаются до расстояний, сравнимых с их размерами, и потенциал расталкивания молекул сравним с их кинетической энергией. В этой области расстояний разность потенциалов взаимодействия для возбужденного и невозбужденного состояний заметна и происходят переходы между вращательными уровнями молекулы. Поэтому сечение уширения превышает сечение захвата. Вычисляя сечение захвата по известным формулам<sup>(5)</sup>, получим для ширины  $\Delta\omega_{\pi}$  спектральной линии

$$8,6C^{1/2}T^{1/2}\mu^{-1/2} < \Delta\omega_{\pi}/N_0 < 12C^{2/3}\hbar^{-2/3}T^{2/3}\mu^{-3/10}. \quad (13)$$

В частности, если излучаемыми молекулами являются находящиеся в воздухе молекулы углекислого газа, то эта формула дает

$$0,43 < \frac{\Delta\omega_{\pi}}{N_0} \cdot 10^9 \text{ сек/см}^3 < 2,7. \quad (14)$$

Используем полученные результаты для выяснения поглощения теплового излучения Земли углекислым газом атмосферы на переходе 000—010 ( $\hbar\omega_0=667 \text{ см}^{-1}$ ,  $\tau=0,7 \text{ сек}$ , плотность углекислого газа у поверхности Земли  $9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Согласно формулам (7) — (10), (14) находим  $j_{\text{гр}}=59 \pm 4$  и долю теплового излучения Земли, поглощенного на данном переходе  $\Delta n=9,4 \pm 0,7\%$ . Верхнее и нижнее значения соответствуют предельным значениям формулы (14). Далее, считая, что Земля излучает 79% поглощенной энергии, находим отсюда, что отсутствие рассматриваемого перехода привело бы к понижению температуры Земли на  $5,5 \pm 0,4^\circ \text{ К}$ .

Институт атомной энергии  
им. И. В. Курчатова  
Москва

Поступило  
29 III 1973

Московский энергетический институт

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Сوبельман, Введение в теорию атомных спектров, М., 1963. <sup>2</sup> Б. М. Смирнов, Физика слабоионизованного газа, М., 1972. <sup>3</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964. <sup>4</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, М., 1958. <sup>5</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1963. <sup>6</sup> К. А. Куликов, Н. С. Сидоренков, Планета Земля, «Наука», 1972.