

# ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗАХ НА ОСНОВЕ БАНКА ДАННЫХ HITRAN

*В. П. Крайнов<sup>a</sup>, Б. М. Смирнов<sup>b\*</sup>*

<sup>a</sup> *Московский физико-технический институт (государственный университет)  
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

<sup>b</sup> *Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 1 января 2019 г.,  
после переработки 7 февраля 2019 г.  
Принята к публикации 8 февраля 2019 г.

Рассмотрены методы расчета излучательных параметров молекулярного газа в результате колебательно-вращательных переходов с учетом информации, собранной в банке данных HITRAN. Показано, что ряд колебательно-вращательных переходов при поглощении фотонов молекулами углекислого газа приводит к образованию нестабильных автораспадных состояний. Построены алгоритмы вычисления парциальных коэффициентов поглощения и потоков излучения из объема молекулярного газа на основе данных банка HITRAN. Представлены достоинства и недостатки данного подхода при вычислении излучательных параметров слоя молекулярного газа. Результаты продемонстрированы на примере углекислого газа и метана, находящихся в атмосфере Земли.

DOI: 10.1134/S0044451019070022

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия молекул развивалась вместе с созданием и становлением квантовой механики и составляет ее неотъемлемую часть, поскольку спектроскопия в силу ее высокой точности позволяла демонстрировать справедливость законов квантовой механики. На основании законов квантовой механики сформулированы общие принципы колебательно-вращательного спектра простых молекул [1–8]. Далее при анализе колебательно-вращательных спектров молекул мы будем опираться на курс квантовой механики [9], где в краткой форме изложены все рассмотренные особенности колебательно-вращательных излучательных переходов в молекулах.

При этом отметим, что при разработке принципов молекулярной спектроскопии существующая информация по излучательным колебательно-вращательным переходам в молекулах была ограничена. За прошедшие почти сто лет развития этого направления физики с позиций новых задач и

с появлением богатой информации по таким переходам оно рассматривается под другим углом зрения. Во-первых, в случае симметричных молекул эти переходы включают автораспадные состояния молекул. Во-вторых, для решения современных задач спектроскопии требуются новые алгоритмы, в основе которых находится современная информация по излучательным колебательно-вращательным переходам в молекулах. Поэтому эти алгоритмы должны быть согласованы с информацией по спектроскопии молекул в инфракрасной области спектра.

При демонстрации указанных аспектов молекулярной спектроскопии будем ориентироваться на излучение плоского слоя молекулярного газа, моделирующего атмосферу Земли. Будет использована информация банка спектроскопических данных HITRAN [10, 11]. При этом отметим, что молекулярная спектроскопия относится к элементарному излучательному процессу в результате перехода между колебательно-вращательными состояниями молекулы. Другой проблемой является тепловое излучение объема молекулярного газа и его вклад в энергетический баланс системы. Примером этого являются излучательные процессы при пожаре и горении лесов (в том числе при использовании дымовых завес) тепловое излучение атмосферы планет и в парнике,

\* E-mail: bmsmirmov@gmail.com

излучение газовой подстилки больших водоемов и влияние этого процесса на водный цикл над ним. Решение каждой из такого рода проблем основано на информации по излучательным переходам молекул, которая содержится в банке спектроскопических данных HITRAN. Поэтому для такого анализа требуется согласование между алгоритмом решения задачи и банком данных. Нашей последующей задачей является расчет коэффициента поглощения газа и потока излучения из объема газа с учетом примеров молекул углекислого газа и метана, находящихся в атмосфере Земли.

## 2. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛЫ

Сначала рассмотрим стандартную схему для колебательно-вращательных переходов линейных молекул и положим ее в основу последующего анализа. В общем случае сечение поглощения фотона  $\sigma_\omega$  в результате перехода между колебательно-вращательными состояниями молекул дается формулой (см., например, [5, 12, 13])

$$\sigma_\omega(vj \rightarrow v'j') = \left(\frac{\pi c}{\omega}\right)^2 A_{vj} a_\omega, \quad (1)$$

где  $\omega$  — частота перехода,  $a_\omega$  — функция распределения фотонов по частотам,  $A_{vj}$  — коэффициент Эйнштейна для рассматриваемого перехода, указанного в сечении. При этом функция распределения фотонов нормирована соотношением

$$\int a_\omega d\omega = 1.$$

Плотность молекул  $N_{vj}$  в начальном колебательном  $v$  и вращательном  $j$  состояниях в соответствии с распределением Больцмана дается формулой

$$N_{vj} = N_v(2j + 1) \exp\left(-\frac{Bj(j+1)}{T}\right) = N_v f_j, \quad (2)$$

где  $N_v$  — плотность молекул в заданном колебательном состоянии,  $f_j$  — статистическая вероятность состояния с данным  $j$ ,  $T$  — температура газа, выраженная в энергетических единицах.

Далее, коэффициент поглощения газа, содержащего молекулы углекислого газа, за счет перехода из данного колебательно-вращательного состояния равен

$$k_\omega = N_{vj} \sigma_\omega = N_{vj} \left(\frac{\pi c}{\omega}\right)^2 A_{vj} a_\omega. \quad (3)$$

На основании параметров банка данных HITRAN [10] формула (3) может быть представлена в виде

$$k_\omega(vj \rightarrow v'j') = N_v S_j a_\omega, \quad (4)$$

где  $S_j$  — интенсивность парциального перехода, один из основных параметров банка спектроскопических данных HITRAN. Этот параметр дается соотношением

$$S_j = f_j \int \sigma_\omega d\omega \quad (5)$$

и удобен тем, что интенсивность перехода при заданной температуре газа не зависит от характера уширения спектральной линии.

Поскольку одной из наших задач является вычисление потока излучения, создаваемого плоским слоем газа, далее мы используем оптическую толщину этого слоя  $u_\omega$  как параметр, характеризующий поток газа на данной частоте. Этот параметр вводится как

$$u_\omega = \int k_\omega dz, \quad (6)$$

где ось  $z$  направлена перпендикулярно слою. При этом мы рассматриваем излучение плотного газа, который находится в термодинамическом равновесии. Для вращательных состояний мы использовали это в формуле (2), причем такой газ создает равновесное излучение, поток излучения которого  $I_\omega$  для оптически плотного газа ( $u_\omega \gg 1$ ) равен [14, 15]

$$I_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^2} \left[ \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T_\omega}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (7)$$

где  $T_\omega$  — излучательная температура, которая совпадает с температурой газа, если она одинакова в слое газа. В случае произвольной оптической толщины плоского слоя  $u_\omega$  излучающего газа поток излучения составляет [16]

$$J_\omega = I_\omega g(u_\omega), \quad g(u_\omega) = 1 - \exp(1 - 1.6u_\omega). \quad (8)$$

Далее, если температура газового слоя меняется по высоте, то температура излучения  $T_\omega$  совпадает с температурой слоя на высоте  $z_\omega$ , причем высота этого слоя для оптически плотного газа ( $u_\omega \gg 1$ ) дается соотношением [17]

$$u(z_\omega) = \int_0^{z_\omega} k_\omega dz = \frac{2}{3}. \quad (9)$$

В другом предельном случае, если полная оптическая толщина слоя  $u_\omega$  мала ( $u_\omega \ll 1$ ), высота эффективного слоя равна [16]

$$u(z_\omega) = \frac{u_\omega}{2}. \quad (10)$$

В рамках стандартной молекулярной спектроскопии из формулы (3) можно получить правила отбора для вращательных переходов, учитывая, что энергия колебательного перехода значительно больше энергии вращательного перехода. В этом случае для перехода  $vj \rightarrow v'j'$  следует [18], что

$$A_{vj \rightarrow v'j'} = A_v |\langle jm | \mathbf{n} | j'm' \rangle|^2, \quad (11)$$

где  $A_v$  — коэффициент Эйнштейна для рассматриваемого колебательного перехода,  $\mathbf{n}$  — единичный вектор, характеризующий поляризацию фотона,  $m$ ,  $m'$  — проекции вращательного момента линейной молекулы на это направление соответственно в начальном и конечном состояниях переходов. Матричный элемент в формуле (11) соответствует коэффициенту Клебша–Гордана. Отсюда следуют правила отбора для вращательного перехода линейной молекулы. Эти правила разрешают три ветви переходов. Для двухатомной молекулы или для трехатомной линейной молекулы, где колебания происходят вдоль оси молекулы, имеются две ветви вращательных переходов, именно,  $P$ -ветвь для вращательного перехода  $j \rightarrow j + 1$  и  $R$ -ветвь для вращательного перехода  $j \rightarrow j - 1$ . В случае трехатомной линейной молекулы при изменении на единицу колебательно-квантового числа для деформационного колебания, которое направлено перпендикулярно оси молекулы, возможна еще одна ветвь для вращательных переходов, а именно,  $Q$ -ветвь, соответствующая вращательным переходам  $j \rightarrow j$ .

Отметим, что для рассматриваемых условий разность энергий для соседних переходов  $\hbar\Delta\omega$  мала по сравнению с тепловой энергией  $T$ . Тогда в соответствии с формулой (2) рассматриваемые переходы определяются большими вращательными моментами молекулы  $j$ . В этом предельном случае, принимая, что вращательное квантовое число  $j$  характеризует собственное состояние молекулы, имеем в соответствии со свойствами коэффициентов Клебша–Гордана для больших моментов, что в случае, когда реализуются три вращательных ветви ( $P$ ,  $Q$  и  $R$ ), вероятность реализации каждой из трех вращательных ветвей согласно формуле (11) равна  $1/3$ .

Далее ограничимся только ударным уширением спектральных линий молекул, находящихся в буферном газе, которое справедливо в широкой области давлений буферного газа, включая атмосферное. Для функции распределения фотонов по частотам для данного колебательно-вращательного перехода имеем

$$a_\omega(vj \rightarrow v'j') = \frac{\nu_j}{2\pi [(\omega_j - \omega_0)^2 + \nu_j^2/4]}. \quad (12)$$

Здесь  $\nu_j$  — ширина спектральной линии для рассматриваемого перехода,  $\hbar\omega_0$  — разность энергий для колебательного перехода,  $\hbar\omega_j$  — разность энергий для вращательных состояний перехода. Параметры этой формулы содержатся в банке спектральных данных молекулы HITRAN [10].

### 3. ОСОБЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Теперь рассмотрим особенности излучательных колебательно-вращательных переходов молекулы  $\text{CO}_2$ , ориентируясь на данные банка HITRAN. При рассмотрении спектра молекулы  $\text{CO}_2$  мы основываемся на спектроскопии двухатомной молекулы, но учитываем специфические особенности молекулы  $\text{CO}_2$ , которая наряду с колебаниями, присущими линейным молекулам, когда атомы движутся вдоль оси молекулы, обладает деформационным колебанием, при котором находящийся в центре молекулы атом углерода движется перпендикулярно оси молекулы, нарушая тем самым ее линейную структуру.

Сначала рассмотрим свойства симметрии молекулы углекислого газа. Отметим, что распространенность изотопа  $^{12}\text{C}$  в природе составляет 98.9%, а распространенность изотопа кислорода  $^{16}\text{O}$  равна 99.76%. Ядра этих изотопов обладают нулевым моментом. Поэтому, ориентируясь на эти изотопы в молекуле углекислого газа, будем рассматривать ядра в молекуле углекислого газа как кулоновские центры, которые не имеют собственных состояний. Это позволяет определить симметрию волновой функции этой молекулы, основываясь на простых общих принципах [9]. Действительно, полная волновая функция молекулы является произведением электронной, колебательной и вращательной волновых функций, поскольку энергии этих степеней свободы сильно различаются. Полная волновая функция молекулы обладает определенной симметрией при отражении электронов (и ядер) относительно плоскости, перпендикулярной оси молекулы и проходящей через ядро углерода. Это же относится и к электронной, колебательной и вращательной волновым функциям. Поэтому для данного электронного и колебательного состояний молекулы ее вращательное состояние должно обладать определенной симметрией [9]. В частности, для ос-

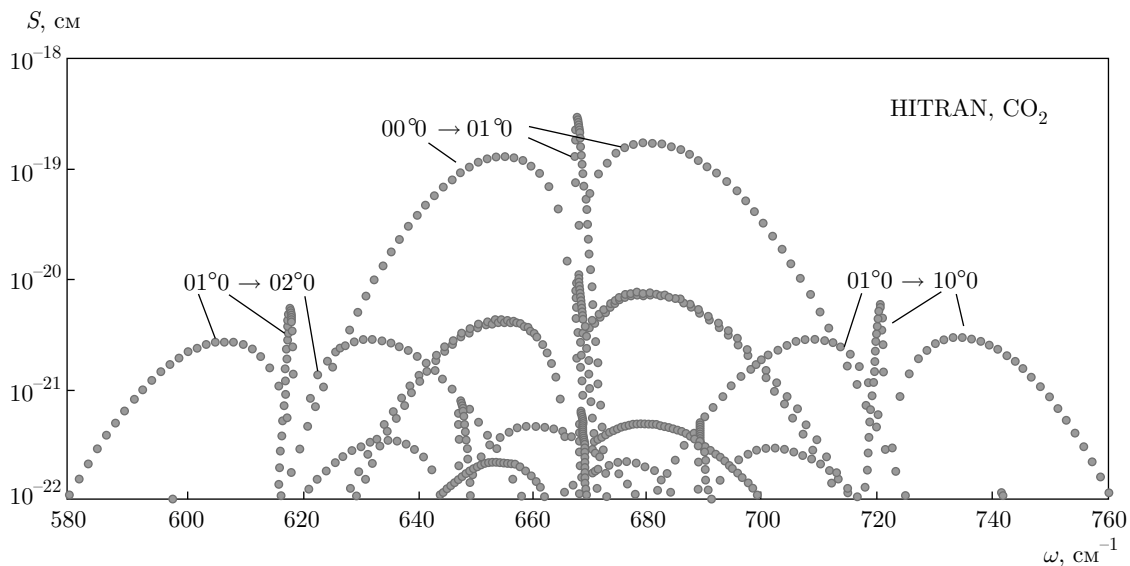


Рис. 1. Интенсивности спектральных линий молекул углекислого газа в атмосферном воздухе при температуре 296 К согласно данным банка HITRAN [10]. Указаны наиболее интенсивные колебательные переходы для вращательных ветвей  $P$ ,  $R$  и  $Q$

нового электронного и колебательного состояния стабильные вращательные состояния молекулы соответствуют четным значениям вращательного момента, а состояния с нечетными значениями вращательного момента являются автораспадными, т.е. распадаются через определенное время в результате взаимодействия между вращательными, колебательными и электронными степенями свободы.

Далее мы будем ориентироваться на излучение молекул углекислого газа в атмосфере Земли. Интенсивности наиболее эффективных излучательных переходов этих молекул в атмосферном воздухе представлены на рис. 1. Указанные на этом рисунке три наиболее интенсивных колебательных перехода включают деформационное колебательно-возбужденное состояние  $01^0$ ; мы проанализируем это состояние подробно. Оно представляет собой наименьшее деформационное колебание, и поскольку это колебание может происходить в двух направлениях, перпендикулярных оси молекулы, суперпозицию этих двух колебаний можно представить как вращение атома углерода, несколько смещенного от оси, по часовой и против часовой стрелки. Поскольку отражение молекулы относительно плоскости симметрии, которая проходит через атом углерода и перпендикулярна оси молекулы, меняет направление вращения молекулы, первое колебательно-возбужденное деформационное состояние молекулы нечетно, так что стабильными для этого колебательно-

го состояния являются вращательные состояния с нечетными значениями вращательного момента.

Отсюда следует, что вращательные ветви  $P$  и  $R$  колебательно-вращательного перехода при поглощении фотона молекулой  $\text{CO}_2$  соответствуют образованию стабильных состояний, тогда как переход для вращательной ветви  $Q$  приводит к образованию нестабильного, автораспадного состояния. В случае наиболее интенсивного резонансного перехода  $000 \rightarrow 001$  с энергией перехода  $2349 \text{ см}^{-1}$  при поглощении фотона образуется автораспадное состояние для обеих вращательных ветвей  $P$  и  $R$ . Этот переход характеризуется более высокими значениями коэффициента Эйнштейна, т.е. он является более эффективным по сравнению с переходами, представленными на рис. 1. Однако возможность образования автораспадных состояний в результате рассматриваемых переходов не отражается на характере процесса, если характерное излучательное время жизни возбужденного состояния мало по сравнению с временем жизни автораспадного состояния. Тогда процесс происходит таким же способом, как и в случае перехода молекулы в стабильное состояние.

Отметим, что время жизни автораспадного состояния и поведение уровней энергии стабильного колебательно-вращательного состояния молекулы включает взаимодействие колебания и вращения. Рассмотрим эту проблему для колебательного состояния  $01^0$  молекулы углекислого газа, которое

соответствует возбуждению одного кванта деформационного колебательного состояния этой молекулы. В качестве собственных колебательных состояний рассмотрим вращение возбужденного состояния по часовой стрелке и против нее. Тем самым эти состояния соответствуют вращательным состояниям с проекцией момента 1/2 на ось молекулы. Тогда формально можно сложить этот момент вращения с моментом вращения оси молекулы и, если вращательный момент вращения оси молекулы равен  $j$ , это приведет к собственным состояниям с двумя суммарными моментами, а именно,  $j + 1/2$  и  $j - 1/2$ . Соответствующие волновые функции имеют вид

$$\begin{aligned} \Psi_{j+1/2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_j \varphi_+ \pm \psi_{j+1} \varphi_- \}, \\ \Psi_{j-1/2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_j \varphi_+ \pm \psi_{j-1} \varphi_- \}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь  $\psi_j$  — волновая функция молекулы, отвечающая вращению ее оси с моментом вращения  $j$ ;  $\varphi_+$ ,  $\varphi_-$  — волновые функции, описывающие деформационное состояние молекулы с вращением вокруг ее оси по часовой стрелке и против нее. При этом знак в выражениях для волновой функции определяется ее симметрией. Отметим, что при таком рассмотрении мы считаем состояния стабильными в течение ограниченного времени.

Такое рассмотрение позволяет формально представить смесь данного деформационного состояния и вращения оси молекулы в виде волчка с цилиндрической симметрией. В этом случае энергия волчка  $E_{kj}$  может быть представлена в виде [9]

$$E_{kj} = B j(j + 1) + (A - B) k^2, \quad (14)$$

где  $j$  — момент вращения оси молекулы,  $k$  — момент вращения вокруг оси,  $B = 0.39 \text{ см}^{-1}$  — вращательная постоянная для вращения оси молекулы. В данном рассмотрении вращательное квантовое число для деформационного колебания равно  $k = 1/2$ , а энергия возбуждения деформационного состояния составляет  $667 \text{ см}^{-1}$ , поэтому вращательная постоянная вокруг оси молекулы равна  $A = 889 \text{ см}^{-1}$ . Как видно, вращательное состояние молекулы и деформационное колебание, которое мы рассматриваем как вращение вокруг оси молекулы, сильно разделены по энергии.

В рамках представленной модели определим положение уровней энергии вращательных состояний с более высокой точностью, чем дает формула (14), включив в рассмотрение взаимодействие между рас-

сматриваемыми вращениями. Имеем в данном случае

$$\begin{aligned} E_{kj+1} &= E_{kj} + \delta \sqrt{2}, \quad E_{kj-1} = E_{kj} - \delta \sqrt{2}, \\ \delta &= \langle \psi_j \varphi_+ | \hat{H} | \psi_{j+1} \varphi_- \rangle = \langle \psi_{j-1} \varphi_+ | \hat{H} | \psi_j \varphi_- \rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

На основе этого сконструируем детерминант энергии для состояний, связанных с вращательным состоянием, которое отвечает вращательному моменту  $j$ :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - 2B & \delta & 0 \\ \delta & \varepsilon & \delta \\ 0 & \delta & \varepsilon + 2B \end{vmatrix} = 0,$$

где  $\varepsilon = E - E_{kj}$ ,  $E$  — энергия. Выделяя состояние с вращательным моментом  $j$ , получим секулярное уравнение для собственных значений энергии в виде

$$\varepsilon(\varepsilon^2 - 4B^2 - 2\delta^2) = 0.$$

Решение этого уравнения дает  $\varepsilon_1 = 0$ ,  $\varepsilon_{2,3} = \pm(4B^2 + 2\delta^2)^{1/2}$ , так что взаимодействие между вращением оси молекулы и деформационным колебанием приводит к расталкиванию уровней, и это взаимодействие становится существенным в положении рассматриваемых уровней энергии молекулы при  $\delta \sim B$ .

На основе данного анализа можно сформулировать два предельных случая взаимодействия вращения оси молекулы с деформационным колебанием молекулы. В случае слабого взаимодействия,  $\delta \ll B$ , собственные состояния молекулы характеризуются моментом вращения молекулы  $j$  и вырождено по направлению вращения относительно оси молекулы, а энергия дается формулой (14). В другом предельном случае  $\delta \gg B$  квантовым числом является полный момент вращения молекулы, и энергии, отвечающие собственным состояниям молекулы, даются формулами (15).

Разный характер спаривания моментов молекулы в зависимости от величины взаимодействия между вращательными состояниями приводит к разному распределению по конечным состояниям молекулы в результате поглощения неполяризованного фотона. В случае, если взаимодействие между вращением оси молекулы и деформационным колебанием относительно мало, при больших значениях момента вращения молекулы  $j$  коэффициенты Эйнштейна для вращательных ветвей  $P$ ,  $Q$  и  $R$  равны [19],  $A_P = A_R = A_Q$ , тогда как в случае сильного спаривания моментов, когда собственные волновые функции молекулы даются формулами (13),

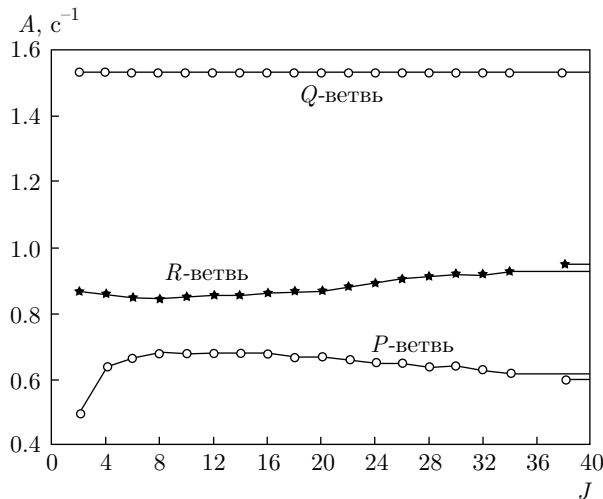


Рис. 2. Коэффициент Эйнштейна для излучательного колебательно-вращательного перехода  $00^{\circ}0 \rightarrow 01^{\circ}0$  молекулы  $CO_2$  как функция начального вращательного квантового числа  $j$  согласно данным банка HITRAN [10]

$A_Q = 2A_P = 2A_R$ . На рис. 2 приводятся значения коэффициентов Эйнштейна для излучательного перехода из основного состояния в нижнее колебательное состояние.

Отметим, что банк данных HITRAN содержит достаточно полную информацию по излучательным колебательно-вращательным переходам и из их анализа можно судить о разных аспектах природы этих переходов. Сама информация банка HITRAN получена на основе экспериментальных данных, которые вкладываются в рамки определенных моделей. Результатом такой обработки экспериментальных данных является разнообразная информация о переходах, тогда как метод ее получения оказывается скрытым от потребителя. Тем самым потребитель не может оценить достоверность представленной информации, вернее, эта информация предоставляется потребителю как заведомо абсолютно достоверная. Однако в рассматриваемом случае мы сталкиваемся с противоречием. Действительно, согласно данным рис. 2 соотношение между коэффициентами Эйнштейна для разных вращательных ветвей рассматриваемого излучательного перехода свидетельствует о сильном взаимодействии между вращением оси молекулы и деформационным колебанием. С другой стороны, энергия фотона для соответствующих вращательных переходов рассматриваемого колебательного перехода отвечает слабому взаимодействию между данными степенями свободы молекулы. Это противоречие внутри банка спектроскопических данных HITRAN требует дополнительного анализа.

#### 4. КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Углекислый газ — это важная компонента атмосферы, которая дает значительный вклад в парниковый эффект атмосфер Земли и Венеры. С другой точки зрения, это симметричная и линейная молекула, что позволяет использовать ее в качестве модельной молекулы. В данном случае мы получим коэффициент поглощения молекулами углекислого газа, находящегося в атмосферном воздухе, что позволит перейти от эффективных моделей молекулярной спектроскопии к методу, основанному на информации банка HITRAN. Этот переход соответствует переходу от формулы (14) к (15), так что в конечном итоге мы представляем параметры излучательных колебательно-вращательных переходов молекул в терминах банка данных HITRAN, среди которых основным является интенсивность перехода. Значения интенсивностей спектральных линий углекислого газа, находящегося в атмосферном воздухе, представлены на рис. 1.

Как следует из этого рисунка, основную роль в излучении углекислого газа, находящегося в атмосферном воздухе, играют вращательные ветви  $P$  и  $R$ . В этом случае формула (15) дает для коэффициента поглощения углекислого газа в случае ударного уширения (12) спектральных линий выражение

$$k_{\omega} = N_v \sum_j \frac{S_j \nu_j}{2\pi [(\omega_j - \omega_0)^2 + \nu_j^2/4]}. \quad (16)$$

Здесь суммирование проводится по вращательному моменту  $j$ , причем основной вклад в поглощение вносят большие значения момента  $j \gg 1$ . Зависимость коэффициента поглощения от частоты согласно формуле (16) носит осциллирующий характер с максимумами в центрах соответствующих спектральных линий и минимумами в промежутках между соседними линиями. В данном случае реализуются только четные значения момента вращения для колебательных состояний с четными значениями колебательного числа для деформационных колебаний и нечетными значениями, если деформационное колебательное число нечетно. Кроме того, согласно формуле (14) расстояние между соседними спектральными линиями для данной вращательной ветви одинаково и в случае углекислого газа разность частот для соседних линий составляет с учетом четности вращательных состояний  $\Delta\omega = 4B/\hbar$ . Это позво-

ляет использовать регулярную модель [20] для этого случая, и тогда согласно теореме Миттага – Леффлера [21] можно провести суммирование в формуле (16). Тогда, если считать ширину спектральной линии  $\nu_j = \nu$  в формуле (16) не зависящей от вращательного числа, суммирование по вращательному квантовому числу  $j$  дает

$$k_\omega = \frac{NS(\omega)}{\Delta\omega} \frac{\text{sh } y}{\text{ch } y - \cos \frac{2\pi(\omega - \omega_0)}{\Delta\omega}}, \quad y = \frac{\pi\nu}{\Delta\omega}, \quad (17)$$

где  $\omega_0$  — частота колебательного перехода. При этом  $N$  — плотность молекул в основном состоянии, и мы считали, что интенсивность  $S_j$  слабо зависит от вращательного квантового числа  $j$ , что позволило перейти к непрерывной переменной — частоте, так что интенсивность имеет вид  $S(\omega)$ , и она совпадает с интенсивностью  $S_j$  при частотах соответствующих спектральных линий.

Отметим, что формула (17) совпадает с соответствующими формулами регулярной модели [22–25] с использованием обычных спектроскопических параметров. Далее, зависимость интенсивности  $S(\omega)$  от частоты имеет вид

$$S(\omega) = |\omega - \omega_0| \exp \left\{ -\frac{\hbar\omega_0}{T} - \frac{\hbar^2(\omega - \omega_0)^2}{4BT} \right\} \times \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{T} \right) \right], \quad (18)$$

где  $T$  — температура газа, выраженная в энергетических единицах.

Полученные результаты могут быть использованы для расчета параметров излучения молекулярного газа, находящегося в буферном газе. Казалось бы, можно использовать для этой цели формулы (4) и (5) и, сравнивая результаты для одинаковых условий, оценить точность подхода, основанного на данных банка HITRAN [10]. Однако, поскольку все спектроскопические параметры формулы (4) мы берем из банка HITRAN, нет смысла в таком сравнении. Поэтому далее мы используем только второй из представленных вариантов. Как демонстрация этого подхода, на рис. 3 представлена зависимость коэффициента поглощения атмосферным углекислым газом вблизи поверхности Земли в узком диапазоне частот. Как видно, коэффициент поглощения как функция частоты имеет осцилляционную структуру с максимумами в центрах спектральных линий и минимумами между ними. В данном случае отношение максимального и минимального значений коэффициентов поглощения равно приблизительно 40. Отметим, что в представленных расчетах

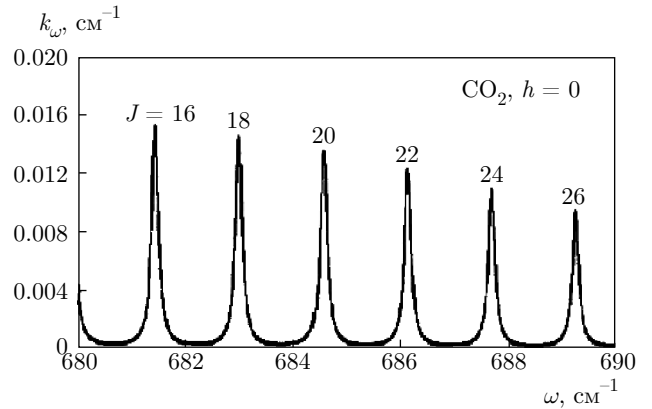


Рис. 3. Коэффициент поглощения для  $P$ -ветви колебательного перехода  $00^0 \rightarrow 01^1$  молекул углекислого газа, находящегося в атмосферном воздухе, с длиной волны около 15 мкм в соответствии с формулой (17) и с использованием данных банка HITRAN [10]

мы использовали параметры стандартной атмосферы [26], при этом температура атмосферы у поверхности Земли составляла  $T = 288$  К, а концентрация молекул углекислого газа равна 0.04 %, что соответствует плотности молекул  $N = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Далее, мы использовали одинаковую ширину спектральной линии за счет столкновения излучающей молекулы углекислого газа с молекулами воздуха, равную  $\nu = 0.15 \text{ см}^{-1}$ .

Отметим некоторые особенности использования данных банка HITRAN в такого рода расчетах. Банк HITRAN содержит информацию для молекул любой сложности, и поэтому возможен расчет непосредственно по формуле (4) при использовании в ней параметров для каждого перехода и их суммировании. В случае молекул, обладающих симметрией, эта процедура может быть упрощена. В частности, для вращательных ветвей  $P$  и  $R$  у переходов молекул углекислого газа можно использовать равноудаленность для соседних спектральных линий, что выражается в частотной зависимости (18) для коэффициента поглощения. Поэтому, ориентируясь на большие вращательные моменты молекулы, удобно представить интенсивность перехода в формуле (18) в виде

$$S(\omega) = S_{max} \frac{\hbar|\omega - \omega_0|}{\sqrt{2BT}} \times \exp \left\{ \frac{1}{2} - \frac{\hbar^2(\omega - \omega_0)^2}{4BT} \right\}, \quad (19)$$

где  $S_{max}$  — максимальное значение интенсивности для рассматриваемой вращательной ветви и  $\hbar\omega > T$ . Это было использовано при вычислении коэффици-

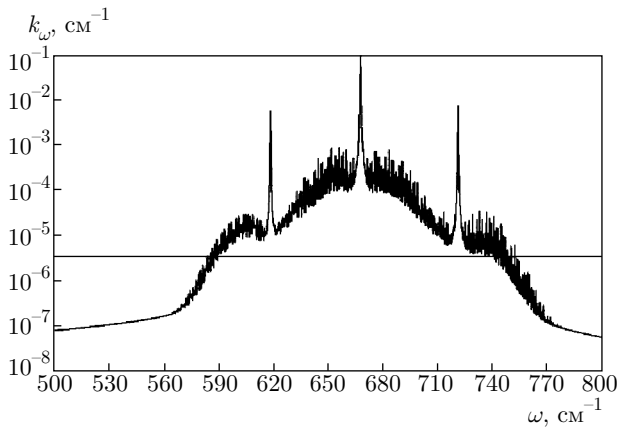


Рис. 4. Суммарный коэффициент поглощения  $k_\omega$  атмосферного углекислого газа вблизи поверхности Земли при условиях стандартной атмосферы с использованием спектроскопических данных банка HITRAN [10]

ентов поглощения углекислого газа в случае вращательных ветвей  $P$  и  $R$ .

На рис. 4 представлена зависимость суммарного коэффициента поглощения атмосферного углекислого газа от частоты с учетом наиболее сильных переходов, а также вращательных  $Q$ -ветвей наряду с  $P$ - и  $R$ -ветвями. В соответствии с рис. 1 для анализа излучения атмосферного углекислого газа следует ограничиться тремя колебательными излучательными переходами, указанными на этом рисунке. Действительно, основной вклад в излучение атмосферы вносят переходы, для которых оптическая толщина атмосферы  $u_\omega = k_\omega \Lambda \geq 1$ , где  $\Lambda \approx 8$  км — толщина атмосферы или масштаб изменения плотности. На основании формулы (4) и приведенных выше параметров получим для граничной интенсивности в этом процессе  $S_{min} \approx 2 \cdot 10^{-22}$  см. В соответствии с этим из рис. 1 следует, что три указанных выше колебательных перехода ответственны за излучение молекул углекислого газа в атмосферном воздухе. Эта граница отмечена на рис. 4 прямой линией.

При этом, рассматривая некогерентное излучение молекулярного газа, мы суммируем коэффициенты поглощения для разных колебательно-вращательных состояний молекул, тем самым представляя каждую излучающую молекулу как независимый излучатель. Далее, в качестве параметра, отвечающего за коллективное излучение молекул, мы используем коэффициент поглощения газа, тем самым учитывая законы Кирхгофа [14, 22, 27], устанавливающие связь между параметрами излучения и поглощения системы.

## 5. АТМОСФЕРНЫЙ МЕТАН КАК ИЗЛУЧАТЕЛЬ

Использование данных современного банка по спектроскопии молекул требует соответствующих алгоритмов для нахождения мощности излучения, создаваемого оптически активным молекулярным газом. Разработка оптимальных алгоритмов для решения этой задачи опирается на подходящие модели при рассмотрении отдельных аспектов этой проблемы. Чтобы продемонстрировать характер решения такой задачи, мы далее проведем вычисление потока излучения атмосферы за счет метана, находящегося в атмосферном воздухе. Как и в случае углекислого газа, излучение молекул метана в атмосфере определяется колебательно-вращательными переходами. В соответствии со свойствами коэффициентов Клебша – Гордана правила отбора для излучательных переходов молекулы метана такие же, как и для молекулы углекислого газа, так что имеются три вращательных ветви, а именно,  $P$ -,  $R$ - и  $Q$ -ветви. Однако в силу сложности молекулы метана точность простых моделей гораздо ниже, чем для молекулы углекислого газа. Если же мы опираемся на данные банка HITRAN, подходящие алгоритмы приводят к той же точности для рассматриваемых молекул. Далее выполним вычисление потока излучения за счет молекул метана на основе спектроскопических параметров, взятых из указанного банка.

Сначала рассмотрим характер колебаний молекулы  $\text{CH}_4$ . Эта молекула имеет структуру октаэдра, в вершинах которого находятся атомы водорода, а в центре находится атом углерода. Очевидно, что наиболее эффективные излучательные переходы отвечают таким колебаниям атомов водорода относительно атома углерода, при которых расстояние между атомами водорода и углерода изменяется. Имеются четыре таких колебания, причем в качестве базиса волновой функции для собственных состояний можно выбрать состояния, когда один из атомов водорода движется по линии, соединяющей этот атом с атомом углерода. Из волновых функций, описывающих такое движение атомов водорода, можно сконструировать четыре комбинации, являющиеся собственными волновыми функциями. При этом симметричное колебательное состояние, когда в процессе колебания расстояние между каждым атомом водорода и атомом углерода сохраняется одинаковым, не является оптически активным. Таким образом, имеется три собственных колебания молекулы метана с высокой оптической активностью.



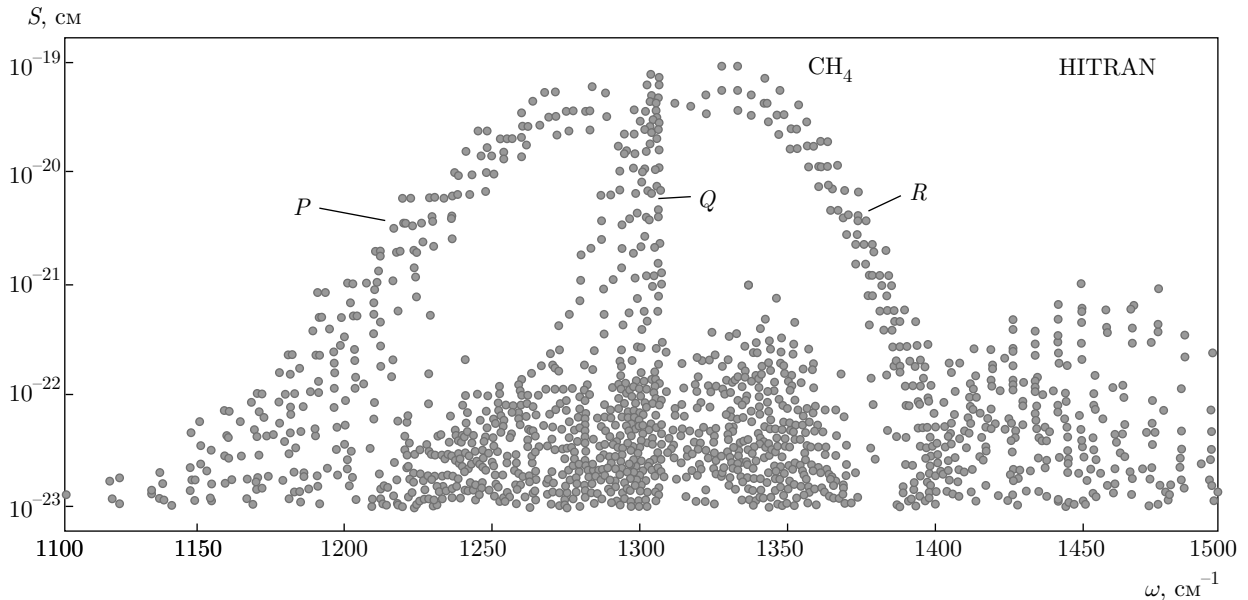


Рис. 5. Интенсивности спектральных линий для молекул метана, находящихся в атмосферном воздухе при температуре 296 К, согласно данным банка HITRAN [10]

На рис. 5 представлены интенсивности спектральных линий излучения молекул метана в результате колебательно-вращательных переходов для этих молекул. Как видно, три типа колебаний молекулы трудно разделить аналитически, и поэтому при вычислении интегральных параметров гораздо надежнее использовать прямой метод «в лоб» на основании формулы (9) для коэффициента поглощения. Зависимость коэффициента поглощения от частоты фотона, полученная на основе формулы (9) с использованием входящих в эту формулу спектроскопических параметров, взятых из банка данных HITRAN [10], представлена на рис. 6.

Используем полученные результаты для вычисления потока излучения стандартной атмосферы [26], создаваемого молекулами метана. Исходим из модели теплового излучения атмосферы, согласно которой в рассматриваемой области частот тепловое излучение атмосферы создается каплями воды или частиц воды микронных размеров, частично входящих в состав облаков. Эти частицы находятся на высоте 3–4 км, так что поток теплового излучения, направленного на поверхность Земли, создается на меньших высотах. Учитывая это, приведем неоднородную атмосферу к однородной. В рамках стандартной атмосферы плотность молекул воздуха  $N$  уменьшается с увеличением высоты атмосферного слоя  $h$  как

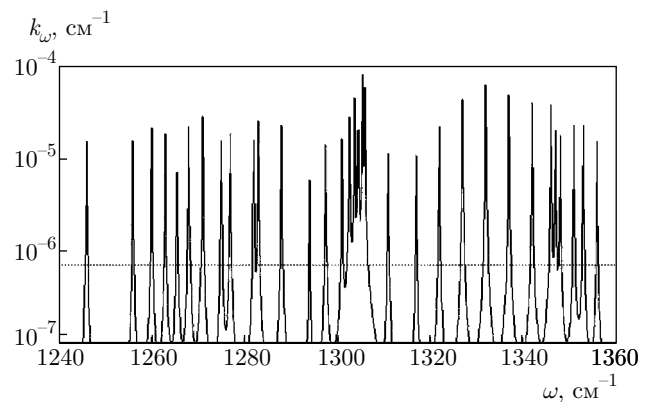


Рис. 6. Зависимость коэффициента поглощения стандартной атмосферы за счет атмосферных молекул метана, построенная на основе спектроскопических данных банка HITRAN [10]

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{h}{\Lambda}\right), \quad (20)$$

где  $N_0$  — плотность молекул воздуха у поверхности Земли,  $\Lambda \approx 8$  км — масштаб изменения плотности. Отсюда получим связь между эквивалентной высотой слоя атмосферы  $\lambda$  и высотой нахождения облаков  $h_0$  в виде

$$\lambda = \Lambda \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h_0}{\Lambda}\right) \right]. \quad (21)$$

В частности,  $\lambda = 2.5$  км при  $h_0 = 3$  км;  $\lambda = 2.8$  км при  $h_0 = 3.5$  км,  $\lambda = 3.1$  км при  $h_0 = 4$  км. К этому добавим, что концентрация молекул метана в современной атмосфере составляет 1.86 ppm [28] и за последний год она увеличилась незначительно, на 7.5 ppb [28]. Это соответствует плотности молекул метана у поверхности Земли примерно  $N_v = 5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>.

Теперь перейдем к нахождению потока излучения на поверхность Земли, создаваемого находящимися в атмосфере молекулами метана. Как следует из рис. 6, спектр поглощения молекул метана в основном распадается на отдельные спектральные линии. Пренебрегая перекрытием спектральных линий благодаря излучению молекул метана, имеем для суммарного потока излучения к поверхности Земли  $J_{\downarrow}$  в зоне поглощения молекул метана в рамках модели отдельных спектральных линий

$$J_{\downarrow} = \sum_i I_{\omega_i} \Delta\omega_i, \quad \Delta\omega_i = 2 \int g(\omega) d\omega. \quad (22)$$

Здесь суммирование проводится по области поглощения молекул метана; мы используем формулу (8) для радиационного потока из плоского газового слоя и интеграл вблизи  $i$ -й спектральной линии для частот, превышающих центральную частоту.

Определим ширину зоны поглощения для отдельной спектральной линии, считая, что она не перекрывается с другими линиями и оптическая толщина атмосферы для центра линии велика. При этих условиях вычислим эффективную ширину спектральной линии  $\Delta\omega_i$ , считая, что она определяется областью частот на крыльях спектральных линий. Используя формулу (8), имеем  $g(u_{\omega}) = 1 - \exp(1 - 1.6u_{\omega})$ , так что эффективная ширина спектральной линии равна

$$\begin{aligned} \Delta\omega_i &= 2 \left( \frac{N_v \lambda S_i \nu_i}{2\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{du_{\omega}}{2(u_{\omega})^{3/2}} \times \\ &\times [1 - \exp(1 - 1.6u_{\omega})] = A \sqrt{S_i \nu_i i_0}, \\ A &= \left( \frac{N_v \lambda}{2\pi} \right)^{1/2}, \quad (23) \\ i_0 &= \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^{3/2}} [1 - \exp(-1.6x)] \approx 4.5. \end{aligned}$$

При этом с помощью множителя 2 учитывается, что область поглощения находится с двух сторон от центра спектральной линии, а также используется предположение, что эффективная ширина данной спектральной линии определяется ее крыльями.

Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \Delta\omega_i &= A \sqrt{S_i \nu_i i_0}, \\ A i_0 &= i_0 \sqrt{\frac{\lambda N_v}{2\pi}} = 6.7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-1}. \end{aligned} \quad (24)$$

Соответственно, поток излучения  $J_{\downarrow}$ , создаваемый молекулами метана, определяется формулой

$$J_{\downarrow} = A i_0 \sum_i J_{\omega_i} \sqrt{S_i \nu_i}. \quad (25)$$

Рассмотрим эту проблему с другой стороны. Для оптической толщины слоя на крыльях данной спектральной линии имеем

$$u_{\omega} = N_v \lambda \frac{S_j \nu_j}{2\pi(\omega_j - \omega)^2} = \frac{A^2 S_j \nu_j}{(\omega_j - \omega)^2}. \quad (26)$$

Отсюда находим, что граничная частота для данной линии  $\Delta\omega_b = \Delta\omega_i/2$  отвечает следующей оптической толщине линии:

$$u_b = \frac{4}{i_0^2} = 0.2. \quad (27)$$

Формула (22) позволяет определить поток излучения из атмосферы Земли, создаваемый атмосферным метаном. Использование 52 наиболее сильных линий рис. 5 дает для этого потока излучения на поверхность Земли значение 2.6 Вт/м<sup>2</sup>. При этом высота облаков берется равной  $h_0 = 3.5$  км. Это модельная высота стандартной атмосферы, так что испускаемое выше нее инфракрасное излучение атмосферы поглощается микрокаплями воды и не достигает Земли. Если принять  $h_0 = 3$  км, получим для потока излучения значение 2.6 Вт/м<sup>2</sup>, а для  $h_0 = 4$  км имеем поток излучения 2.7 Вт/м<sup>2</sup>. Это свидетельствует о точности расчета в рамках стандартной модели.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современная информация по параметрам излучательных колебательно-вращательных переходов в молекулах, собранная в банке спектроскопических данных HITRAN, открывает новые возможности для анализа излучательных свойств молекулярных газов. Однако требуется разработка новых методов и подходящих алгоритмов. В данной работе представлены конкретные спектроскопические проблемы с участием молекул углекислого газа и метана как демонстрация методов анализа излучающих свойств молекулярных систем. Как следует из проведенного анализа, наряду с выходными данными необходимо выбрать методы получения информации. Это позволит избежать противоречий и определить достоверность информации.

Представленный выше опыт использования банка данных HITRAN позволяет вскрыть достоинства и недостатки методов расчета излучательных параметров газа на основе данных банка HITRAN. Этот подход удобен, если соседние спектральные линии не перекрываются, что имеет место при давлениях менее примерно 10 атм. Тогда колебательно-вращательный спектр можно представить в виде суммарного спектра линий отдельных переходов, для описания которых согласно формуле (4.3) достаточно трех параметров — резонансной частоты  $\omega_j$  для данной линии, ее интенсивности  $S_j$  и ширины  $\nu_j$ . В результате метод HITRAN дает возможность выразить потоки излучения газа на данной частоте через параметры одиночных линий, не используя модельные предположения. Однако, ограниченность данного метода связана с его настроением на определенные задачи, а именно: ширины линий даются для атмосферного воздуха.

Далее, банк данных HITRAN относится к излучению при температурах газа порядка комнатной. Для анализа процессов при высоких температурах создан банк данных HITEMP (high-temperature molecular spectroscopic database) [29].

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.873.2017/4.6).

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold, Princeton (1945).
2. H. C. Allen and P. C. Cross, *Molecular Vib-rotors; the Theory and Interpretation of High Resolution Infrared Spectra*, Wiley, New York (1963).
3. М. А. Ельяшевич, *Молекулярная спектроскопия*, Физматгиз, Москва (1963).
4. C. N. Vanwell and E. M. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, London (1994).
5. V. P. Krainov, H. R. Reiss, and B. M. Smirnov, *Radiative Processes in Atomic Physics*, Wiley, New York (1997).
6. S. V. Khristenko, A. I. Maslov, and V. P. Shevelko, *Molecules and their Spectroscopic Properties*, Springer, Berlin (1998).
7. В. П. Крайнов, Б. М. Смирнов, *Квантовая теория излучения атомных частиц*, Интеллект, Долгопрудный (2015).
8. [https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy).
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1974).
10. <http://www.hitran.iao.ru/home>.
11. <http://www.hitran.org/links/>.
12. E. U. Condon and G. N. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1970).
13. I. I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions*, Springer, Berlin (1979).
14. F. Reif, *Statistical and Thermal Physics*, McGraw Hill, Boston (1965).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976).
16. Б. М. Смирнов, ЖЭТФ **153**, 538 (2018).
17. Б. М. Смирнов, *Физика слабоионизованного газа*, Наука, Москва (1978).
18. A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey (1957).
19. В. М. Smirnov, J. Phys. D: Appl. Phys. **51**, 214004 (2018).
20. W. M. Elsasser, Phys. Rev. **54**, 126 (1938).
21. E. T. Whittaker and G. N. Watson, *Modern Analysis*, Cambridge Univ. Press, London (1940).
22. R. M. Goody, *Atmospheric Radiation: Theoretical Basis*, Oxford Univ. Press, London (1964).
23. Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников, УФН **130**, 377 (1980).
24. R. M. Goody and Y. L. Yung, *Atmospheric Radiation: Theoretical Basis*, Oxford Univ. Press, New York (1989).
25. В. М. Smirnov, *Plasma Processes and Plasma Kinetics*, Wiley, Berlin (2007).
26. U.S. Standard Atmosphere, U.S. Government Printing Office, Washington (1976).
27. G. Kirchhoff, Annalen der Physik und Chemie **109**, 275 (1860).
28. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends-ch4/>.
29. L. S. Rothman, I. E. Gordon, R. J. Barber, H. Dothe, R. R. Gamache, A. Goldman, V. Perevalov, S. A. Tashkun, and J. Tennyson, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **111**, 2139 (2010).