

ЗАКОН КИРХГОФА В ИЗЛУЧЕНИИ СМЕСИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ

*Д. А. Жильев, Б. М. Смирнов**

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

Поступила в редакцию 2 июля 2021 г.,
после переработки 2 июля 2021 г.
Принята к публикации 7 июля 2021 г.

Рассмотрено взаимодействие между молекулами разного сорта через создаваемое ими тепловое излучение за счет перекрытия спектральных линий. Это излучение является результатом переходов между колебательными и вращательными состояниями молекул. Показано, что рассматриваемое взаимодействие управляется законом Кирхгофа, согласно которому каждая молекула является одновременно излучателем и поглотителем. Закон Кирхгофа лежит в основе анализа парникового эффекта в атмосфере вместе с данными банка HITRAN, который содержит информацию о параметрах излучательных переходов для многих молекул. В компьютерной программе, лежащей в основе данного анализа, используются излучательные параметры примерно двух тысяч спектральных линий, взятые из банка данных HITRAN. Рассмотренный аспект парникового эффекта в атмосфере Земли связан с изменением потока излучения на поверхность Земли в результате изменения концентрации одной из парниковых компонент. При анализе этой проблемы в рамках универсальных климатологических моделей, которые представляют собой сложные компьютерные программы с учетом основных и второстепенных атмосферных факторов, взаимодействием между парниковыми компонентами через создаваемое ими излучение пренебрегается, т. е. закон Кирхгофа игнорируется. Показано, что в случае, если изменяемой компонентой является углекислый газ, это приводит к ошибке примерно в 5 раз. Если этой компонентой являются молекулы атмосферной воды, это ведет к ошибке в 3 раза. В случае изменения концентрации двуокиси азота это дает завышение потока излучения в 2 раза, а в случае озона изменение потока излучения, создаваемого молекулами озона, а также изменение суммарного потока излучения совпадают. Как следует из проведенного анализа, рассматриваемый эффект связан с положением спектров молекул и скоростью излучательных переходов между состояниями молекул. Это подчеркивает важную роль банка данных HITRAN для решения рассматриваемых проблем.

DOI: 10.31857/S0044451021120051

1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно закону Кирхгофа [1], каждая частица-излучатель одновременно является и поглотителем. По сути дела этот закон отражает принцип детального равновесия для процессов излучения и поглощения [2,3], который устанавливает связь между скоростями излучения и поглощения. Далее в качестве поглощающей среды мы рассматриваем смесь молекулярных газов, т. е. газ, состоящий из молекул разного сорта. Характер поглощения этой среды в заданной точке описывается коэффициентом погло-

щения k_ω для излучения на данной частоте ω , согласно определению которого величина $1/k_\omega$ является длиной свободного пробега для фотонов данной частоты в рассматриваемой среде. Опираясь на закон Кирхгофа или принцип детального равновесия, при анализе процессов эмиссии мы используем в качестве параметра, описывающего эмиссию газа молекул, коэффициент поглощения k_ω .

При анализе процессов излучения и поглощения в смеси разных атомов или молекул, т. е. частиц, имеющих разные спектры поглощения, закон Кирхгофа ответственен также за взаимодействие разных компонент в излучательных процессах. Для рассматриваемой газовой системы, содержащей молекулы разного сорта, можно определить потоки теплового излучения, выходящего за пределы этого га-

* E-mail: bmsmirnov@gmail.com

за, на данной частоте за счет каждой компоненты. Теперь давайте изменим концентрацию молекул определенного сорта. Это приведет к изменению потока излучения, создаваемого молекулами данного сорта. Имеется соблазн принять его за изменение полного потока излучения. Однако это справедливо только для оптически-разреженного газа, т. е. если длина пробега фотонов на данной частоте за счет поглощения другими компонентами велика по сравнению с размером газовой системы. Если же это условие не выполняется, следует учесть закон Кирхгофа, согласно которому другие компоненты становятся в данном случае поглотителями. Это означает, что при описываемых условиях наряду с увеличением потока излучения на данной частоте за счет рассматриваемой компоненты имеет место уменьшение потока излучения, создаваемого другими компонентами, поскольку оно частично поглощается введенными в систему новыми молекулами.

К сожалению, законом Кирхгофа в рассматриваемой форме пренебрегается в климатологических моделях при анализе парникового эффекта в атмосфере Земли и его изменений [4–10]. Климатологические модели представляют собой сложные компьютерные программы, целью которых является описать поведение всех параметров атмосферы в каждой точке пространства. Один из блоков такой программы — расчет излучательных параметров атмосферы. В силу сложности системы в этом блоке закон Кирхгофа проигнорирован, т. е. пренебрегается взаимодействием между отдельными сортами молекул через поле излучения. Это приводит к неправильным выводам об эволюции теплового состояния нашей планеты. Эти выводы положены в основу парижского соглашения по климату, что формирует ошибочное представление об изменении климата и факторах, влияющих на это изменение. Впрочем, такая же ситуация возникает и в других случаях, когда пренебрегается физическими принципами. Далее мы не будем касаться этой стороны проблемы и поставим своей задачей выяснить, к какой ошибке может привести игнорирование закона Кирхгофа при анализе эмиссии газа, состоящего из молекул разного сорта.

Сосредоточим внимание на алгоритме вычисления потока излучения из плоского слоя слабонеоднородного газа, содержащего молекулы разного сорта. Нашей задачей является определение потока излучения, создаваемого в газе, содержащем излучающие и поглощающие молекулы разного сорта. Для определенности будем ориентироваться на атмосферу Земли, моделируя ее плоским слабонеоднород-

ным слоем газа. Поскольку давление воздуха в этом случае порядка атмосферного, имеем, что ширина отдельной спектральной линии, которая создается в результате определенного колебательно-вращательного или вращательного перехода молекул, мала по сравнению с разностью частот для соседних спектральных линий. Это означает, что спектр излучения слоя рассматриваемого молекулярного газа в инфракрасной области спектра состоит из большого числа пиков, и для анализа потока излучения за пределы молекулярного газа необходимо использовать модель «линия за линией» [11, 12], которая требует анализа параметров излучения на каждой частоте отдельно.

Рассматриваемое взаимодействие молекул разного сорта, которое основано на законе Кирхгофа, использует тот факт, что излучение молекул одного сорта может поглощаться молекулами другого сорта и наоборот. Это означает, что рассматриваемое взаимодействие определяется перекрытием спектров разных молекул, и для его анализа требуется подробная информация как о поведении спектров молекул, так и о параметрах излучательных переходов для этих молекул. Поэтому важное значение для рассматриваемых процессов является банк данных HITRAN [13, 14], благодаря которому такая информация доступна. Отметим, что существование банка данных HITRAN отражает уровень современной квантовой теории излучения и позволяет решать задачи, не возможные до его создания.

2. ПОТОК ИЗЛУЧЕНИЯ ИЗ ПЛОСКОГО СЛОЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА

Нашей задачей является нахождение потоков излучения со стороны слоя молекулярного газа, моделирующего атмосферу, и выяснение роли закона Кирхгофа для этой задачи. Прежде чем анализировать параметры излучения слоя газа, представим примеры, где реализуется данная физическая ситуация. Рассмотрим сначала пожар на складе или горение леса, которое происходит на относительно больших площадях. В этом случае существенную роль в тепловом балансе воздуха, находящегося над горячей поверхностью, играет излучение, создаваемое горячим воздухом при участии оптически-активных компонент воздуха и продуктов сгорания. Другой пример относится к парниковому эффекту в атмосфере Земли, тепловое излучение которой создают примеси, включающие, главным образом, молекулы воды и микрокапли воды, из которых состоят облака, а также молекулы углекислого газа, тогда

как основная часть воздуха в виде молекул азота и кислорода является буферной средой. На последнем примере будет демонстрироваться роль закона Кирхгофа в процессе эмиссии слоя газа, содержащего разные молекулы.

Далее мы представим выражение для потока излучения плоского слоя, содержащего смесь молекулярных газов [15]. Характер эмиссии из плоского слоя молекулярного газа определяется оптической толщиной u_ω слоя для данной частоты излучения ω :

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

где h — высота, отсчитанная от границы, и интеграл берется по всей высоте слоя. Будем считать сначала, что температура T слоя не меняется с высотой. Тогда поток излучения J_ω из рассматриваемого слоя газа для данной частоты излучения ω составляет [16, 17]

$$J_\omega = I_\omega(T)g(u_\omega), \quad (2.2)$$

где $I_\omega(T)$ — равновесный поток излучения из плоского слоя, который определяется формулой Планка [18, 19]

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

Входящий в формулу (2.2) фактор непрозрачности слоя $g(u_\omega)$ дается выражением [16, 17]

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

и представляет собой вероятность того, что фотон данной частоты ω , возникающий на одной из границ и направленный к другой границе, не достигнет ее, поглотившись по дороге. При этом сам акт рождения фотона молекулой является изотропным.

Теперь рассмотрим излучение атмосферы Земли, моделируя ее слабонеоднородным слоем газа. Слабая неоднородность слоя означает, что относительное изменение температуры в слое невелико, т.е. имеется малый параметр, и выражение для потока излучения J_ω , создаваемого атмосферой Земли, может быть представлено в виде разложения по этому малому параметру. В результате выражение для потока излучения описывается модифицированной формулой (2.2), представленной в виде [20, 21]

$$J_\omega = I_\omega(T_\omega)g(u_\omega), \quad (2.5)$$

где T_ω — эффективная температура излучения слоя для данной частоты, и величина потока излучения может быть найдена в результате разложения по малому параметру. Эта операция представлена в работах [20, 21].

При анализе излучения, создаваемого атмосферой Земли, воспользуемся моделью стандартной атмосферы [22], в рамках которой параметры атмосферы усреднены как по поверхности Земли, так и по времени. При этом основными парниковыми компонентами атмосферы являются молекулы воды и углекислого газа, а также микрокапли воды, которые образуют облака. Распределение плотности молекул воды и углекислого газа по высотам следует из модели стандартной атмосферы [22], а также на основе последующих измерений. Излучательные параметры молекул, включающие скорости перехода между колебательными или вращательными состояниями молекул, а также параметры уширения спектральных линий берутся из банка данных HITRAN [13, 14], который суммирует результаты измерений и вычислений.

Следует отметить важное значение этого банка для спектроскопических вычислений. Квантовая теория излучения, которая могла бы быть использована для анализа рассматриваемых процессов излучения молекул, относится только к симметричным молекулам и позволяет представить результаты в аналитическом виде (например, регулярная модель или модель Эльзассера [23]). Появление банка HITRAN изменило наши возможности при выполнении спектроскопических расчетов. Короче, опираясь на данные банка HITRAN [13, 14], можно определить сечение поглощения фотона на данной частоте, а на основе пространственного распределения молекул можно определить поток излучения, выходящий из плоского слоя газа, содержащего эти молекулы, в соответствии с формулой (2.2). Тем самым банк HITRAN, содержащий данные по излучательным параметрам молекул, включая уширение спектральных линий, является важным инструментом современной молекулярной спектроскопии, который позволил сделать существенный шаг при анализе излучательных параметров газа молекул. Конечно, это потребовало создания специального математического аппарата, в формате которого представлены данные банка HITRAN [24, 25].

3. ОБЛАКА В ЭМИССИИ АТМОСФЕРЫ

Нашей задачей является определить ошибку, к которой приводит игнорирование закона Кирхгофа, как это делается в климатологических моделях. Для

этого необходимо сформулировать модель излучающей атмосферы. Эта модель была представлена в монографии [26], где на ее основе были выполнены расчеты излучательных параметров атмосферы в области спектра до 1200 см^{-1} . Это позволило проанализировать характер излучения атмосферы, связанный с изменениями концентрации молекул углекислого газа. В данной работе мы расширили рассматриваемый спектр до 2600 см^{-1} . За пределами этого спектра остается примерно 0.1% потока излучения, создаваемого абсолютно черным телом с температурой поверхности Земли. Включение в рассмотрение более 2000 спектральных линий из банка данных HITRAN дает возможность проанализировать изменения излучения, связанные не только с парниковыми компонентами, но и с участием так называемых следовых компонент, суммарный вклад которых в поток излучения атмосферы составляет примерно 1%.

Отметим, что три основные парниковые компоненты атмосферы, именно, молекулы воды и углекислого газа, а также микрокапли воды, образующие облака, в сумме определяют более 99% потока излучения атмосферы. Что касается молекулярных парниковых компонент, то, как было сказано выше, при заданном профиле температуры и плотностей молекул на основании данных из банка HITRAN можно определить потоки инфракрасного излучения атмосферы для каждой компоненты и при каждой частоте. При этом слой излучающего газа считается плоским, что соответствует предположению, что характерные размеры в горизонтальном направлении, на которых заметно меняются параметры пространственного распределения плотностей молекул и температуры, заметно превышают размер вертикальной области, ответственной за формирование излучения. Реально это условие выполняется.

Однако в случае излучения облаков мы не обладаем необходимой информацией, позволяющей определить связанные с ними потоки излучения атмосферы с той же точностью, которая относится к молекулярным компонентам. Конденсация воды в атмосфере происходит при смешивании потока теплого влажного воздуха из нижних слоев атмосферы с холодным воздухом верхнего слоя под действием вертикального ветра, т. е. в результате неравновесного процесса. Это редкий процесс, и поэтому атмосферная вода состоит в основном из молекул воды, а конденсированная фаза воды в атмосфере составляет малую часть атмосферной воды. Более того, модель стандартной атмосферы [22] исключает конденсированную фазу воды в атмосфере.

Тем не менее облака вносят определенный вклад в излучение атмосферы, так что полный поток излучения из атмосферы на поверхность Земли, который следует из энергетического баланса Земли, включает излучение облаков. Облака разделяют тропосферу на верхнюю и нижнюю части, так что нижняя часть отвечает за излучение атмосферы на поверхность Земли, а в верхней части тропосферы создается инфракрасное излучение, уходящее за пределы атмосферы. При этом оптическая толщина облаков достаточна, чтобы верхняя и нижняя части тропосферы не влияли друг на друга. В рамках модели атмосферы [26], описывающей излучение атмосферы на поверхность Земли, облака находятся на некоторой высоте h_{cl} , и их излучение соответствует абсолютно черному телу, температура которого T_{cl} совпадает с температурой воздуха на этой высоте. При этом поток излучения, создаваемого облаками, является разностью между полным потоком излучения атмосферы, который следует из энергетического баланса Земли, и потоком излучения за счет молекул воды и углекислого газа, который может быть вычислен на основе данных банка HITRAN. Ранее [26] в качестве энергетического баланса Земли были использованы данные по программе NASA, выполненные полвека назад [27]. Теперь для этой цели привлечены другие версии энергетического баланса Земли и ее атмосферы.

Среди дополнительных источников для энергетического баланса Земли и ее атмосферы мы используем вариант, приведенный в книге Сэлби [28]. Эта версия наряду с данными, полученными NASA, использует результаты дополнительных измерений эмиссии атмосферы. Кроме того, используются данные работ [29–32], выполненные в рамках международного метеорологического общества, а также энергетический баланс Земли, построенный в работах [33, 34]. Ниже мы используем параметры энергетического баланса Земли и ее атмосферы на основе статистического усреднения параметров для каждого из указанных вариантов энергетического баланса Земли.

Используемая модель эмиссии атмосферы в рамках модели «линия за линией» ведет к следующему выражению для потока излучения атмосферы J_ω на данной частоте излучения ω :

$$J_\omega = I_\omega(T_\omega)g(u_\omega) + I_\omega(T_{cl})[1 - g(u_\omega)]. \quad (3.1)$$

Первое слагаемое правой части уравнения дается формулой (2.5) и описывает излучение молекул атмосферы. Второе слагаемое относится к эмиссии облаков, которые в рамках данной модели излучают

Таблица 1. Параметры энергетического баланса Земли и атмосферы, а также средние параметры облаков для глобальной атмосферы

Источник	J_{\downarrow} , Вт/м ²	J_m , Вт/м ²	J_{cl} , Вт/м ²	h_{cl} , км	T_{cl} , К
[26]	327	233	94	4.3	266
Эта работа	335 ± 7	272 ± 7	63 ± 7	4.6 ± 0.7	258 ± 6

как абсолютно черное тело с температурой воздуха T_{cl} в области атмосферы, где находятся облака. Это излучение достигает поверхности Земли с вероятностью $1 - g(u_{\omega})$. Отсюда получим интегральное соотношение для суммарного потока излучения J_{\downarrow} из атмосферы на поверхность Земли:

$$J_{\downarrow} = \int J_{\omega} d\omega = \int [I_{\omega}(T_{\omega})g(u_{\omega}) + I_{\omega}(T_{cl})][1 - g(u_{\omega})] d\omega. \quad (3.2)$$

Этот поток можно разделить на две части:

$$J_{\downarrow} = J_m + J_{cl}, \quad (3.3)$$

где

$$J_m = \int I_{\omega}(T_{\omega})g(u_{\omega}) d\omega, \\ J_{cl} = \int I_{\omega}(T_{cl})[1 - g(u_{\omega})] d\omega.$$

При этом поток излучения J_m на поверхность Земли создается оптически-активными молекулами атмосферы, т. е. определяется главным образом атмосферными молекулами воды и углекислого газа, а поток излучения J_{cl} является результатом излучения микрокапель воды, из которых состоят облака. Как и в случае атмосферных молекул, излучение микрокапель воды происходит при условии термодинамического равновесия между полем излучения и молекулами воздуха.

На самом деле соотношение (3.3) является уравнением для определения высоты h_{cl} нахождения облаков, а также температуры T_{cl} области атмосферы, где находится граница облаков. Параметры этих формул представлены в табл. 1 и получены на основе указанных выше данных.

4. ЗАКОН КИРХГОФА ДЛЯ СТАНДАРТНОЙ АТМОСФЕРЫ

Далее мы продемонстрируем роль закона Кирхгофа для парникового эффекта, т. е. для излучения атмосферы Земли. Для этой цели разработана

компьютерная программа на основе представленного выше алгоритма, которая использует данные по излучательным переходам из банка HITRAN для парниковых молекул H_2O и CO_2 , а также для молекул следовых компонент N_2O , CH_4 и O_3 . В общей сложности учтено более двух тысяч спектральных линий. Разработанная компьютерная программа в рамках модели стандартной атмосферы позволяет рассчитать как потоки излучения, падающего на поверхность Земли, так и их зависимости от частоты излучения. Отсюда можно определить также изменения парциальных и интегральных потоков излучения атмосферы на поверхность Земли при изменении состава атмосферы.

Влияние закона Кирхгофа на изменение потока излучения из атмосферы на поверхность Земли в результате изменения состава атмосферы, которое связано с перекрытием спектров этих компонент, удобнее продемонстрировать на следовых компонентах, поскольку они действуют в ограниченной области спектра. Рассмотрим далее характер взаимодействия излучения с молекулами метана, центр полосы поглощения которых находится на частоте 1306 см^{-1} , а также с молекулами двуокиси азота, для которых две полосы поглощения находятся при частотах 1285 см^{-1} и 2224 см^{-1} .

На рис. 1–3 приведены значения оптической толщины атмосферы для отдельных оптически-активных компонент в области полос поглощения для рассматриваемых следовых компонент атмосферы. Современная концентрация следовых компонент в атмосфере составляет 1.9 ppm [35] для молекул метана в атмосфере, а также 0.29 ppm [36, 37] для молекул двуокиси азота. Как следует из этих рисунков, в рассматриваемых областях спектра перекрываются спектральные линии поглощения, относящиеся к разным компонентам.

Как следует из рис. 1 и 2, в области спектра, где поглощают молекулы метана и двуокиси азота, имеет место перекрытие спектров разных оптически-активных молекул. Это и определяет влияние разных молекул на изменение потока излучения из атмо-

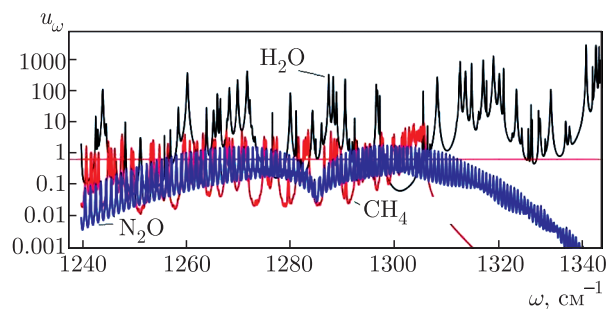


Рис. 1. (В цвете онлайн) Оптическая толщина u_ω для слоя атмосферы, находящегося между поверхностью Земли и облаками, для молекул CH_4 , N_2O и H_2O в области спектра поглощения молекул метана. Высота облаков берется равной $h_{cl} = 4.6$ км, прямая линия $u_\omega = 2/3$ разделяет области низкой и высокой оптических толщин атмосферы для данной компоненты

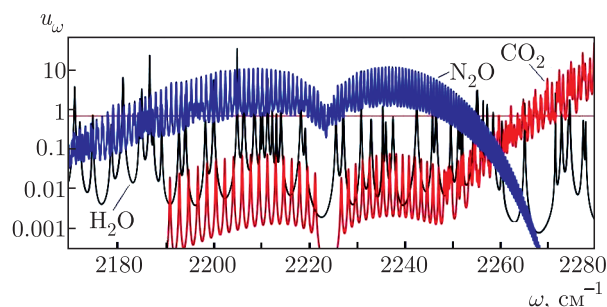


Рис. 2. (В цвете онлайн) Оптическая толщина u_ω для слоя атмосферы, находящегося между поверхностью Земли и облаками, для оптически-активных молекул в области второй полосы поглощения молекул двуокиси азота. Высота облаков берется равной $h_{cl} = 4.6$ км, прямая линия $u_\omega = 2/3$ разделяет области низкой и высокой оптических толщин атмосферы для данной компоненты

сферы в этих областях спектра. В частности, пренебрежение поглощением молекул воды на крыле спектра эмиссии атмосферы в работе [26] привело к завышенному вкладу в поток излучения со стороны молекул N_2O , хотя и в этом случае он не превышал одного процента от полного потока излучения из атмосферы на поверхность Земли. Отметим, что спектроскопической единицей частоты, как и энергии фотона, является см^{-1} , так что обратной величиной является длина волны.

Таким образом, имеются две полосы поглощения для молекул N_2O в области спектра теплового излучения атмосферы Земли. Нижняя полоса, связанная с деформационными колебаниями молекулы, перекрывается со спектром поглощения молекул метана и воды, а вторая полоса поглощения, кото-

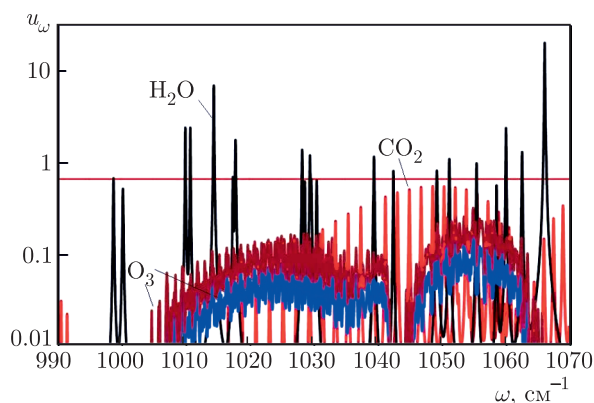


Рис. 3. (В цвете онлайн) Оптическая толщина u_ω слоя атмосферы, находящегося между поверхностью Земли и облаками, для оптически-активных молекул в области полосы поглощения молекул озона. Вклад атмосферной воды в оптическую толщину атмосферы отмечен черным, углекислого газа — красным, озона — синим и коричневым соответственно для его современного и удвоенного содержания в атмосфере. Высота облаков равна $h_{cl} = 4.6$ км, прямая линия $u_\omega = 2/3$ разделяет области низкой и высокой оптических толщин атмосферы для данной компоненты

рая отвечает антисимметричным колебаниям молекулы, перекрывается со спектрами поглощения молекул воды и углекислого газа. Удвоение концентрации молекул двуокиси азота приводит к меньшему увеличению суммарного потока излучения атмосферы в сторону поверхности Земли по сравнению с ростом потока излучения, создаваемого молекулами двуокиси азота в области полосы поглощения этих молекул.

Данные табл. 2 демонстрируют общие принципы характера изменения потоков излучения благодаря эмиссии молекул каждого сорта в случае изменения концентрации молекул определенного сорта. Именно, увеличение концентрации молекул данного сорта приводит к относительно меньшему росту потока излучения за счет молекул этого сорта и еще меньшему относительному увеличению суммарного потока излучения атмосферы на поверхность Земли. Это изменение приводит к уменьшению вклада других компонент в суммарный поток излучения атмосферы.

При этом отметим, что представленный выше пример является демонстрацией оптического взаимодействия разных компонент, но не играет роли в излучении атмосферы. Действительно, взяв глобальную температуру, т. е. среднюю температуру поверхности Земли, равной $T_E = 288$ К и считая, что Земля излучает как абсолютно черное тело, полу-

Таблица 2. Потоки излучения, создаваемые указанной молекулярной компонентой и облаками из атмосферы на поверхность Земли, в области полосы поглощения молекулы N_2O при частотах между 2170 и 2280 cm^{-1} при разных условиях для атмосферы (потоки выражены в единицах $Вт/м^2$)

Состояние	N_2O	H_2O	CO_2	Облака	Суммарный поток
Стандартная атмосфера	0.24	0.056	0.053	0.053	0.41
Сухая атмосфера	0.26	0	0.054	0.061	0.38
Удвоение концентрации молекул CO_2	0.24	0.055	0.068	0.049	0.42
Удвоение концентрации молекул N_2O	0.32	0.048	0.051	0.035	0.46

Таблица 3. Вклад отдельных оптически-активных компонент атмосферы в суммарный поток излучения из атмосферы на поверхность Земли в области полосы поглощения молекул озона при частотах между 990 и 1070 cm^{-1} и при указанном составе атмосферы (потоки выражены в единицах $Вт/м^2$)

Состояние	O_3	H_2O	CO_2	Облака	Суммарный поток
Стандартная атмосфера	0.84	1.4	0.48	9.1	11.8
Сухая атмосфера	3.4	0	0.62	9.8	13.8
Удвоение концентрации молекул O_3	1.9	1.4	0.52	8.7	12.5

чим, что поток излучения в данном интервале частот равен 0.68 Вт/м^2 по сравнению с полным потоком излучения с поверхности Земли, равным примерно 390 Вт/м^2 . Это показывает также, что полный поток излучения атмосферы на поверхность Земли, создаваемый следовыми молекулами, относительно мал и не превышает 1%. Излучательная температура стандартной атмосферы в этой области частот составляет 272 К.

Имеется еще одна следовая компонента — озон, которая дает вклад в суммарный поток излучения атмосферы на поверхность Земли, сравнимый со вкладом других следовых компонент. Концентрация тропосферного озона в атмосфере на порядок ниже, чем для двуокиси азота и составляет 20–30 ppb [38]. Однако полоса поглощения молекулы озона с центром около 1042 см^{-1} попадает как в область максимальной эмиссии для теплового излучения, так и в область прозрачности атмосферы. Хотя плотность стратосферного озона существенно выше, чем тропосферного, излучение стратосферы не достигает поверхности Земли, поглощаясь по пути облаками.

Таблица 3 для оптических свойств атмосферы в области полосы поглощения молекул озона является аналогом табл. 2 для полосы поглощения молекул двуокиси азота. Данные этой таблицы, как и рис. 3,

относятся к концентрации молекул озона, равной 25 ppb для стандартной атмосферы и 50 ppb для атмосферы с удвоенной концентрацией молекул озона. Поскольку оптическая толщина атмосферы за счет молекул озона значительно меньше единицы, вклад молекул озона в суммарный поток излучения атмосферы меняется пропорционально изменению плотности молекул озона, если в этой области спектра основную роль играют молекулы озона.

Далее, несмотря на относительно низкую концентрацию молекул озона в атмосфере, вклад озона в эмиссию атмосферы сравним со вкладом за счет других следовых оптически-активных молекулярных компонент атмосферы. В этом случае низкая концентрация молекул озона в тропосфере компенсируется выгодной для эмиссии областью спектра, а также прозрачностью атмосферы в этой области спектра.

Очевидно, основные изменения парникового эффекта связаны с основными молекулярными компонентами, именно, с молекулами углекислого газа и молекулами воды. В случае молекул углекислого газа обычно сравниваются глобальные температуры при современной и удвоенной концентрациях этих молекул. Поэтому далее мы будем использовать это изменение концентрации молекул углекислого газа как меру его влияния на глобальную температуру.

Изменение концентрации молекул углекислого газа прежде всего отражается на излучательной температуре атмосферы. При этом изменение глобальной температуры за счет изменения концентрации молекул углекислого газа мало вблизи центров полос поглощения, связанных с соответствующими колебательными переходами. В частности, это имеет место для наиболее сильного колебательного перехода молекулы углекислого газа при нормальных условиях, который происходит между основным и нижним деформационным колебательными состояниями молекулы углекислого газа с центром при частоте 667 см^{-1} . Такая же ситуация наблюдается в области частот, отвечающих центрам наиболее сильных колебательных переходов, — излучательная температура близка к температуре поверхности Земли.

Поэтому основной вклад в изменение излучательной температуры атмосферы и, соответственно, в изменение потока излучения атмосферы на поверхность Земли вносят области частот, где оптическая толщина атмосферы порядка единицы. Кроме того, определенный вклад в изменение излучательной температуры и, соответственно, в изменение потока излучения, испускаемого находящимися в атмосфере молекулами углекислого газа, дают области лазерных переходов вблизи длин волн 9.4 мкм и 10.6 мкм , поскольку лазерные переходы находятся в области прозрачности атмосферы. В то же время вклад лазерных переходов для молекул углекислого газа в поток излучения, создаваемого молекулами углекислого газа, составляет примерно 2%.

На рис. 4 представлена частотная зависимость потока излучения, который создается молекулами углекислого газа при частотах ниже указанной, а также разность потоков излучения, создаваемых этими молекулами, для удвоенной и современной концентраций молекул углекислого газа в атмосфере. Как видно, рост потока излучения происходит более или менее монотонно по мере роста частоты, тогда как разность потоков для разных концентраций атмосферного углекислого газа увеличивается скачками вблизи границ для соответствующих полос поглощения. На рис. 5 сравниваются изменения потока излучения атмосферы на поверхность Земли, создаваемого молекулами углекислого газа, и суммарного потока излучения атмосферы.

Теперь проанализируем характер изменения потоков излучения, создаваемых разными парниковыми компонентами, с точки зрения закона Кирхгофа. Введем в рассмотрение три основные парниковые компоненты, именно, молекулы воды, молекулы углекислого газа и микрокапли воды, которые

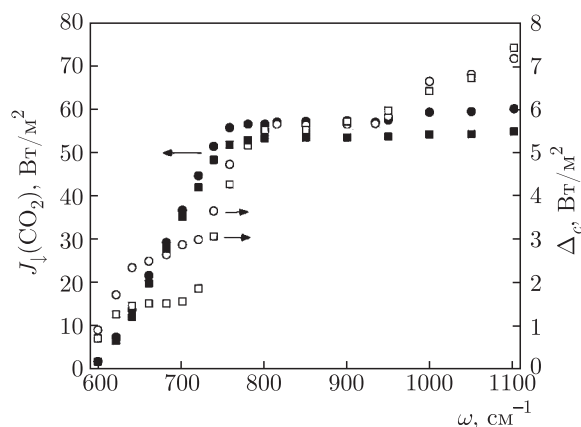


Рис. 4. Поток излучения $J_{\downarrow}(\text{CO}_2)$ из атмосферы на поверхность Земли, создаваемый находящимися в атмосфере молекулами CO_2 , при современной концентрации молекул CO_2 в атмосфере (темные значки) и его изменение при удвоении концентрации молекул углекислого газа в атмосфере, Δ_c (светлые значки), в соответствии с его определением согласно формуле (4.1). Кружки отвечают работе [26], квадраты относятся к данной работе

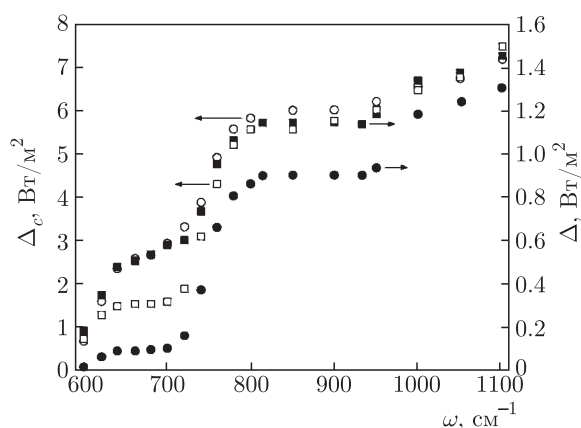


Рис. 5. Изменения потоков излучения из атмосферы на поверхность Земли, определенные в соответствии с формулой (4.1), при удвоении концентрации молекул углекислого газа в атмосфере от его текущего значения. Здесь Δ_c — изменение потока излучения, создаваемого молекулами углекислого газа (светлые значки), Δ — изменение суммарного потока инфракрасного излучения из атмосферы на поверхность Земли (темные значки). Кружки связаны с расчетами работы [26], а квадраты соответствуют расчетам, проведенным в данной работе

образуют облака. Обозначим посредством Δ_c , Δ_w и Δ_d изменения потоков излучения, создаваемых соответственно молекулами углекислого газа, воды и микрокаплями воды при изменении концентрации молекул углекислого газа в атмосфере. Тем самым мы вводим их согласно соотношениям

$$\begin{aligned}\Delta_c &= \int [J'_\omega(\text{CO}_2) - J_\omega(\text{CO}_2)] d\omega, \\ \Delta_w &= \int [J'_\omega(\text{H}_2\text{O}) - J_\omega(\text{H}_2\text{O})] d\omega, \\ \Delta_d &= \int [J'_\omega(\text{drop}) - J_\omega(\text{drop})] d\omega,\end{aligned}\quad (4.1)$$

где $J_\omega(\text{CO}_2)$, $J_\omega(\text{H}_2\text{O})$ и $J_\omega(\text{drop})$ — потоки излучения из атмосферы на поверхность Земли, которые создаются указанными компонентами при текущей концентрации молекул углекислого газа, а потоки излучения $J'_\omega(\text{CO}_2)$, $J'_\omega(\text{H}_2\text{O})$ и $J'_\omega(\text{drop})$ отвечают повышенной концентрации углекислого газа. Изменение суммарного потока излучения Δ из атмосферы на поверхность Земли составляет

$$\Delta = \Delta_c + \Delta_w + \Delta_d. \quad (4.2)$$

Отметим, что компьютерная программа, используемая в работе [26], относится к области частот от 0 до 1200 см^{-1} . Хотя этот диапазон частот включает лишь часть интервала частот, ответственного за тепловое излучение атмосферы, он достаточен для анализа излучения, связанного с молекулами углекислого газа, поскольку спектр теплового излучения молекул углекислого газа сосредоточен внутри этого диапазона. Поэтому результаты данной работы с более широкой областью исследованных частот от 0 до 2600 см^{-1} должны быть близки к результатам расчетов работы [26]. Действительно, сравнение этих результатов, приведенное на рис. 4 и 5, показывает, что различие проинтегрированных по частотам потоков излучения не превышает 7%. Интересующие нас интегральные потоки излучения из атмосферы на поверхность Земли, средние по двум группам расчетов, равны

$$\Delta = 1.4 \text{ Вт/м}^2, \quad \Delta_c = 7.2 \text{ Вт/м}^2. \quad (4.3)$$

Проведенные расчеты позволяют определить ошибку, которая следует из пренебрежения законом Кирхгофа. Эта ошибка сопровождается, в частности, климатологические модели. Действительно, если пренебречь перекрытием спектра молекул углекислого газа со спектрами молекул воды и микрокапель воды, то изменение потока излучения Δ_c , создаваемого молекулами углекислого газа, совпадает с изменением суммарного потока излучения Δ . При реальных спектрах и излучательных параметрах парниковых компонент для отношения изменений излучательных потоков имеем

$$\Delta_c/\Delta = 5.2 \pm 0.2. \quad (4.4)$$

Кроме того, используя линейную зависимость суммарного потока излучения J_\downarrow из атмосферы на поверхность Земли от концентрации молекул углекислого газа в атмосфере $c(\text{CO}_2)$, которая следует из расчетов, удобно представить формулу (4.3) в виде

$$\frac{\partial J_\downarrow}{\partial \ln c(\text{CO}_2)} = \frac{\Delta}{\ln[c'(\text{CO}_2)/c(\text{CO}_2)]} = 2 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}, \quad (4.5)$$

где $c(\text{CO}_2)$ — текущая концентрация молекул углекислого газа в атмосфере, $c'(\text{CO}_2)$ — измененная концентрация атмосферных молекул углекислого газа, Δ — изменение суммарного потока инфракрасного излучения из атмосферы на поверхность Земли при данном изменении концентрации атмосферных молекул углекислого газа.

На основе используемой компьютерной программы для спектра теплового излучения в области от 0 до 2600 см^{-1} в данной работе мы также определили роль закона Кирхгофа при изменении концентрации молекул воды в атмосфере. При этом, как и ранее, мы считаем, что изменения концентрации молекул в атмосфере сохраняют температуру излучения облаков, т. е. температура границы облаков сохраняется при этом изменении. Поэтому изменение создаваемого облаками потока излучения на поверхность Земли связано только с экранировкой этого потока дополнительными молекулами, введенными в атмосферу. Применяя ранее проведенные операции для атмосферного углекислого газа к молекулам воды в атмосфере, в случае изменения концентрации молекул воды в атмосфере получим

$$\Delta_w/\Delta = 3.2 \pm 0.1, \quad (4.6)$$

где Δ_w — изменение потока излучения из атмосферы на поверхность Земли, создаваемого молекулами воды, Δ — изменение суммарного потока инфракрасного излучения. В дополнение к этому для изменения потока излучения в результате изменения концентрации атмосферной воды имеем

$$\frac{\partial J_\downarrow}{\partial \ln c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\Delta}{\ln[c'(\text{H}_2\text{O})/c(\text{H}_2\text{O})]} = 7 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}, \quad (4.7)$$

где $c(\text{H}_2\text{O})$ — текущая концентрация атмосферных молекул воды, $c'(\text{H}_2\text{O})$ — измененная концентрация молекул воды в атмосфере. Отсюда следует, что молекулы углекислого газа примерно на порядок эффективнее молекул воды с точки зрения формирования суммарного потока излучения на поверхность Земли, поскольку концентрация молекул углекислого газа в стандартной атмосфере почти в 40 раз ниже концентрации атмосферных молекул воды.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показывает важность закона Кирхгофа для процессов излучения смеси молекулярных газов. Его роль проявляется во влиянии не только углекислого газа на парниковый эффект [39, 40], но и разных компонент молекулярных смесей. При этом, поскольку закон Кирхгофа занимает важное место в физике излучения молекулярных газов, углекислый газ не был исключен из рассмотрения при физическом анализе. В частности, в работах [41, 42] указывалось, что согласно информации того времени (1956 г.) перекрытие спектров молекул углекислого газа и воды приводит к уменьшению потока излучения, создаваемого атмосферными молекулами углекислого газа, примерно на 20%. Впоследствии исследование парникового эффекта атмосферы Земли стало предметом изучения климатологии, где выбор главных факторов проводился интуитивно и закон Кирхгофа был проигнорирован.

При этом отметим принципиальную роль банка данных HITRAN в этом анализе. Действительно, без этих данных рассматриваемая проблема не могла быть решена, а требуемая для этого информация весьма обширна. В частности, в компьютерную программу, используемую для проведенного выше анализа, включены параметры примерно двух тысяч излучательных переходов в молекулах, а такая информация не может быть содержанием ограниченного числа статей, а также обзора или монографии. Поэтому выводы данной статьи демонстрируют также важность современного инструмента молекулярной физики — банка данных HITRAN.

В дополнение к сказанному отметим, что пренебрежение законом Кирхгофа возможно только в области спектра, где оптическая толщина слоя для каждой молекулярной компоненты мала, и тогда влияние на выход излучения за счет данной компоненты со стороны других компонент относительно невелико. Это имеет место в области спектра, где находится полоса поглощения молекул озона, а оптическая толщина атмосферы по отношению к молекулам озона и другим компонентам мала. Тогда поток излучения, создаваемый молекулами озона, изменяется пропорционально плотности озона в атмосфере, а изменения потоков излучения из атмосферы на поверхность Земли как создаваемого молекулами озона, так и суммарного совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Kirchhoff and R. Bunsen, *Ann. der Phys. und Chem.* **109**, 275 (1860).

2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1964).

3. V. P. Krainov and B. M. Smirnov, *Atomic and Molecular Radiative Processes*, Springer Nature, Switzerland (2019).

4. N. Andronova and M. Schlesinger, *J. Geophys. Res.* **106**, D22605 (2001).

5. M. A. Snyder, J. L. Bell, and L. C. Sloan, *Geophys. Res. Lett.* **29**, 014431 (2002).

6. J. D. Annan and J. C. Hargreaves, *Geophys. Res. Lett.* **33**, L06704 (2006).

7. A. Ganopolski and T. Schneider von Deimling, *Geophys. Res. Lett.* **35**, L23703 (2008).

8. M. E. Walter, *Not. Amer. Mat. Soc.* **57**, 1278 (2010).

9. A. Schmittner, N. M. Urban, J. D. Shakun et al., *Science* **334**, 1385 (2011).

10. J. T. Fasullo and K. E. Trenberth, *Science* **338**, 792 (2012).

11. R. M. Goody, *Atmospheric Radiation: Theoretical Basis*, Oxford Univ. Press, London (1964).

12. R. M. Goody and Y. L. Yung, *Principles of Atmospheric Physics and Chemistry*, Oxford Univ. Press, New York (1995).

13. <https://www.cfa.harvard.edu/>.

14. <http://www.hitran.iao.ru/home>.

15. Б. М. Смирнов, *ЖЭТФ* **153**, 538 (2018).

16. Ya. B. Zel'dovich and Yu. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Acad. Press, New York (1966).

17. Б. М. Смирнов, *Физика слабоионизованного газа*, Наука, Москва (1972).

18. F. Reif, *Statistical and Thermal Physics*, McGraw Hill, Boston (1965).

19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, т. 1, Наука, Москва (1976).

20. B. M. Smirnov, *Physics of Weakly Ionized Gases*, Mir, Moscow (1980).

21. B. M. Smirnov, *Physics of Ionized Gases*, Wiley, New York (2001).

22. *U. S. Standard Atmosphere*, U.S. Government Printing Office, Washington (1976).

23. W. M. Elsasser, *Phys. Rev.* **54**, 126 (1938).

24. <http://www.hitran.org/links/docs/definitions-and-units/>.

25. M. Simeckova, D. Jacquemart, L. S. Rothman et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **98**, 130 (2006).
26. B. M. Smirnov, *Transport of Infrared Atmospheric Radiation*, de Gruyter, Berlin (2020).
27. *Understanding Climate Change*, Nat. Acad. Science, Washington (1975).
28. M. L. Salby, *Physics of the Atmosphere and Climate*, Cambr. Univ. Press, Cambridge (2012).
29. J. T. Kiehl and K. E. Trenberth, *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* **78**, 197 (1997).
30. K. E. Trenberth, J. T. Fasullo, and J. T. Kiehl, *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* **90**, 311 (2009).
31. K. E. Trenberth and J. T. Fasullo, *Surf. Geophys.* **33**, 413 (2012).
32. J. T. Fasullo and K. E. Trenberth, *Science* **338**, 792 (2012).
33. G. L. Stephens, J. Li, M. Wild et al., *Nature Geosci.* **5**, 691 (2012).
34. M. Wild, D. Folini, Ch. Schär et al., *Clim. Dyn.* **40**, 3107 (2013).
35. https://en.wikipedia.org/wiki/Atmospheric_methane.
36. D. Pierotti and A. Rasmussen, *J. Geophys. Res.* **82**, 5823 (1977).
37. B. D. Hall, G. S. Dutton, and J. W. Elkins, *J. Geophys. Res.* **112**, D09305 (2007).
38. <https://en.wikipedia.org/wiki/Tropospheric-ozone>.
39. B. M. Smirnov, *Int. Rev. At. Mol. Phys.* **10**, 39 (2019).
40. B. M. Smirnov, *J. Atmos. Sci. Res.* **2**(4), 21 (2019).
41. G. N. Plass, *Tellus* **VIII**, 141 (1956).
42. G. N. Plass and D. I. Fivel, *Quant. J. Roy. Met. Soc.* **81**, 48 (1956).