# ОСОБЕННОСТЬ УШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ДЛЯ АТОМНОГО И МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗОВ

## Б. М. Смирнов\*

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

Поступила в редакцию 26 февраля 2018 г.

Показана аналогия для уширения спектральной линии атомов в случае конкуренции короткодействующего доплеровского механизма уширения и дальнодействующего ударного механизма, а также для полосы поглощения молекулярного газа в ИК-области спектра, где дальнодействующая часть спектра определяется также ударным механизмом уширения. Дальнодействующая часть в области пьедестала полосы поглощения связана с распределением молекул по вращательным состояниям, а в области крыльев полосы поглощения она обязана конечному времени столкновения излучающей и возмущающей молекул. Оценен поток резонансного излучения, создаваемый возбужденным атомным газом, с использованием концепций спектральной полосы эмиссии и оптической толщины газа. Эти концепции применяются для молекулярного газа, для которого в рамках регулярной модели (модели Эльзассера) получены выражения для коэффициента поглощения, относящегося к определенной спектральной полосе поглощения, отдельно в области пьедестала и для крыльев полосы поглощения. Как демонстрация возможностей этих концепций на их основе вычислен поток ИК-излучения на поверхность Венеры из ее атмосферы, который включает семь колебательных переходов молекулы углекислого газа и составляет  $26\,\%$  от полного потока ИК-излучения, испускаемого поверхностью Венеры. Анализ энергетического баланса Венеры ведет к выводу, что основная часть ИК-излучения атмосферы Венеры, попадающего на ее поверхность, формируется находящейся в атмосфере Венеры микроскопической пылью. Этот канал энергетического баланса Венеры реализуется, если масса микроскопической пыли в атмосфере Венеры на семь порядков величины меньше, чем масса атмосферного углекислого газа.

**DOI:** 10.1134/S0044451018070052

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В классическом случае профиль Фойгта для спектральной линии вызван конкуренцией доплеровского и лоренцевского профилей спектральных линий и обсуждается в течение более ста лет [1]. Эта проблема возникает при излучении резонансно-возбужденных атомов [2]. Созданы таблицы профилей спектральной линии [3] с учетом конкуренции доплеровского и лоренцевского механизмов уширения спектральных линий при разных соотношениях между ширинами линий для рассматриваемых механизмов.

Особенность такой конкуренции состоит в том, что лоренцевский механизм уширения ведет к плавной зависимости от частоты для функции распределения фотонов по частотам, тогда как доплеровский механизм уширения дает резкую зависимость от частоты на хвосте функции распределения. В результате получаем, что крыло спектральной линии определяется лоренцевским механизмом уширения даже в пределе малых плотностей возмущающего газа, когда лоренцевская ширина спектральной линии мала по сравнению с доплеровской шириной. Для конкуренции доплеровского и столкновительного механизмов уширения спектральных линий с разными зависимостями функции распределения фотонов от частоты на крыле линии существенно, что модифицированный фойгтовский профиль, учитывающий зависимость частоты столкновений от скорости излучающего атома, отличается от классического фойгтовского профиля [4–7].

Конкуренция разных механизмов уширения спектральной полосы имеет место в ИК-области спектра, создаваемой в результате колебательновращательных переходов молекул. Тогда спектр излучения или поглощения молекул складыва-

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> E-mail: bmsmirnov@gmail.com

ется из отдельных колебательно-вращательных переходов, относящихся к разным значениям вращательных моментов молекулы. При высоком давлении возмущающего газа уширенные спектральные линии для соседних переходов перекрываются, так что профиль спектральной полосы поглощения или излучения принимает форму профиля Фойгта, что подтверждается богатой информацией по спектральным параметрам молекул в газах, собранным в банке спектральных данных молекул HITRAN [8]. При этом доплеровская часть функции распределения фотонов по частотам в случае атомов заменяется функцией распределения по вращательным состояниям молекулы при переходе к молекулам. Тогда фойгтовский профиль спектральной полосы реализуется при не очень низких температурах, когда спектральная полоса формируется из многих вращательных переходов, а также при более высоких давлениях, чем в атомном случае.

Важно, что спектральная полоса поглощения молекулярного газа не может быть распространена на далекие крылья полосы, обрываясь при смещении от центральной полосы на частоты, сравнимые с обратным временем столкновения излучающих молекул с молекулами возмущающего газа. К этому следует добавить, что разность потенциалов взаимодействия излучающей и возмущающей молекул для состояний излучательного перехода мала по сравнению с потенциалами взаимодействия для каждого из состояний перехода, что также ограничивает предельную ширину полосы поглощения для заданного колебательного перехода. А именно, ширина полосы поглощения определяет поток излучения, создаваемый данными молекулами за счет рассматриваемого колебательного перехода. Целью данной работы является анализ представленных механизмов уширения спектральных линий и их влияния на интенсивность излучения молекулярных газов.

### 2. ФОЙГТОВСКИЙ ПРОФИЛЬ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ ДЛЯ АТОМНОГО ГАЗА

Нашей целью является оценить параметры атомного или молекулярного газа, при которых доплеровский (или аналогичный ему) механизм уширения спектральной линии конкурирует с ударным уширением в результате столкновения излучающей атомной частицы с находящимися в газе возмущающими частицами. Для определенности будем ориентироваться на конкретную атомную систему — на пары натрия, находящиеся в буферном газе, а также на углекислый газ как молекулярную систему или ее компоненту. При этом функция распределения фотонов по частотам  $f_{\omega}$  складывается из ударного уширения, описываемого функцией распределения

$$a_{\omega} = \frac{\nu}{2\pi[(\omega - \omega_0)^2 + (\nu/2)^2]},$$
 (1)

и доплеровского уширения в соответствии с формулой

$$b_{\omega} = \frac{2}{\Delta\omega\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{\Delta\omega^2}\right].$$
 (2)

Здесь  $\nu$  — ширина спектральной линии для ударного уширения,  $\omega_0$  — частота фотона в центре линии,  $\Delta \omega$  — ширина линии для доплеровского уширения, которая в случае максвелловского распределения атомов по скоростям дается формулой

$$\Delta\omega = \omega_0 \sqrt{\frac{2T}{mc^2}},\tag{3}$$

где T— температура газа, c— скорость света, m— масса атома. Для пара натрия при характерной температуре  $T=500~{\rm K}$  ширина линии составляет  $\Delta\omega=$  = 0.034  ${\rm cm}^{-1}$ . Комбинируя рассматриваемые механизмы уширения, в соответствии с общими принципами уширения спектральных линий [9, 10] для функции распределения фотонов по частотам имеем

$$f_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} a_{\omega'} b_{\omega'} d\omega'.$$
(4)

Особенность этого профиля спектральной линии, профиля Фойгта, связана с его резко меняющимся пьедесталом по мере удаления от центра линии в пространстве частот излучения, а также с медленно меняющейся функцией распределения фотонов по частотам на крыльях спектральной линии.

Рассмотрим конкуренцию механизмов уширения спектральных линий на примере натриевого пара. Сильное взаимодействие резонансно-возбужденных атомов с атомами в основном состоянии определяется передачей возбуждения при взаимодействии между этими атомами. Потенциал взаимодействия между ними носит диполь-дипольный характер. Сечение столкновения этих атомов наряду с упругим рассеянием атомов включает процессы передачи возбуждения и поворота момента возбужденного атома. Полное сечение столкновения этих атомов,  $\sigma_t$ , выражается через матричный элемент оператора дипольного момента **D** между основным и возбужденным состояниями атома и составляет [11,12]

$$\sigma_t = \frac{4.8\pi d^2}{\hbar v},\tag{5}$$

где v — относительная скорость столкновения атомов, а квадрат матричного элемента от оператора дипольного момента между основным состоянием атома натрия с моментом 0 и его проекцией 0, а также возбужденным атомом натрия с моментом 1 и его проекцией  $M = 0, \pm 1$  дается формулой

$$d^{2} = \frac{1}{3} \sum_{M} |\langle 00|\mathbf{D}|1M\rangle|^{2}, \qquad (6)$$

причем в случае атома натрия эта величина равна  $d^2 = 6.28e^2a_0^2$ , где e — заряд электрона,  $a_0$  — радиус Бора. Соответственно, ширина спектральной линии поглощения или излучения для рассматриваемого ударного механизма уширения составляет [12, 13]

$$\nu = 4.8\pi d^2 N,\tag{7}$$

где *N* — плотность атомов в паре.

В случае натрия имеем  $\nu/N = 5.8 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/с. В силу эффективного взаимодействия для резонансно-возбужденного атома с атомом в основном состоянии рассмотренный характер уширения может быть доминирующим и в случае, когда эти атомы находятся в буферном газе. В частности, определим, при каких условиях буферный газ вносит относительно малый вклад в уширение спектральной линии. Ширина спектральной линии за счет взаимодействия с атомами буферного газа дается формулой [9,10]

$$\nu = N_b v \sigma_t,\tag{8}$$

где  $N_b$  — плотность атомов или молекул буферного газа, v — относительная скорость столкновения излучающего атома с атомом или молекулой буферного газа,  $\sigma_t$  — полное сечение столкновения этих атомных частиц.

Определим полное сечение столкновения атомных частиц для дальнодействующего потенциала взаимодействия U(R), который при больших расстояниях R между сталкивающимися атомами или молекулами имеет вид

$$U(R) = -\frac{C_6}{R^6},$$
 (9)

где  $C_6$  — константа дисперсионного взаимодействия. В этом случае полное сечение столкновения частиц равно [14]

$$\sigma_t = 8.1 \left(\frac{C_6}{\hbar v}\right)^{2/5}.$$
 (10)

Считая функцию распределения атомов или молекул по скоростям максвелловской и усредняя по скоростям, на основе формул (8) и (10) для удельной ширины спектральной линии получим

$$\frac{\nu_b}{N_b} = 7.2 \left(\frac{2T}{\mu}\right)^{3/10} \left(\frac{C_6}{\hbar}\right)^{2/5},\qquad(11)$$

где T— температура буферного газа, выраженная в единицах энергии,  $\mu$ — приведенная масса сталкивающихся частиц.

В качестве демонстрации рассматриваемых эффектов, когда излучающий атомный газ находится в буферном газе, рассмотрим пары натрия в неоне как в буферном газе. В этом случае константа дисперсионного взаимодействия  $C_6 \approx 50e^2a_0^5$ , так что формула (11) при температуре T = 500 К для удельной ширины спектральной линии дает $\nu_b/N_b =$  $= 1.9 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с.}$  Сравнивая с формулой (7), которая дает  $\nu/N = 5.8 \cdot 10^{-7}$  см<sup>-3</sup>/с, приходим к выводу, что в рассматриваемом случае одинаковый вклад в уширение под действием буферного газа — неона, а также в результате резонансного взаимодействия с атомами натрия имеет место при концентрации атомов натрия в неоне 0.3 %. Тем самым существует широкая область концентраций натрия в газе, где взаимодействие с атомами буферного газа несущественно.

Очевидно, что фойгтовский профиль спектральной линии, когда центральная часть линии определяется доплеровским механизмом уширения, а на ее крыльях реализуется ударный механизм, имеет место в области плотностей атомного пара, когда

$$\Delta \omega > \nu, \tag{12}$$

где  $\Delta \omega$  дается формулой (3). Этот критерий имеет вид

$$N < N_0 = \frac{\Delta\omega}{4.8\pi d^2},\tag{13}$$

где величина  $\Delta \omega$  выражена в обратных сантиметрах. Формула (13) дает  $N_0 = 1.1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Поскольку граница перехода между ударным и квазистатическим механизмами уширения спектральных линий имеет место при плотности атомов натрия  $N \sim \sigma_t^{-3/2} \sim 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, а фойгтовский профиль спектральной линии реализуется при  $N < N_0$ , переход к крылу спектральной линии с медленно меняющейся функцией распределения фотонов по частотам имеет место в области применимости ударной теории уширения спектральных линий. При этом заметим, что квазистатическая теория в рассматриваемом случае резонансно-возбужденных атомов

ведет к тому же поведению профиля спектральной линии на крыле, что и ударный механизм уширения.

Проведенный анализ показывает, что рассматриваемая система, состоящая из буферного газа (неона) и излучающей примеси (натрия) существует при давлении буферного газа порядка 1 Торр, причем присутствие буферного газа не влияет на резонансное излучение примеси. Теперь проанализируем характер выхода излучения из этой системы. Имеем следующее выражение для сечения поглощения  $\sigma_{\omega}$ на данной частоте [9,10]:

$$\sigma_{\omega} = \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} \frac{f_{\omega}}{\tau} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right], \qquad (14)$$

где  $f_{\omega}$  — функция распределения фотонов по частотам,  $\tau$  — время излучательного перехода, а последний сомножитель учитывает индуцированное излучение. Ограничившись ударным механизмом уширения спектральных линий, отсюда для сечения поглощения  $\sigma_0$  и для коэффициента поглощения  $k_0 =$  $= N\sigma_0$  в центре спектральной линии в пренебрежении индуцированным излучением имеем

$$\sigma_0 = \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} \frac{2}{\pi \nu \tau}, \quad k_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi \tau \nu / N}, \quad (15)$$

где  $\lambda = 2\pi c/\omega$  — длина волны излучения. Согласно этой формуле, коэффициент поглощения  $k_0$  в центре спектральной линии не зависит ни от плотности излучающих атомов, ни от их массы. Далее, поскольку удельная ширина спектральной линии  $\nu/N$  для резонансного перехода согласно формуле (7) пропорциональна квадрату матричного элемента от дипольного момента  $d^2$  между состояниями излучательного перехода, как и скорость излучательного перехода  $1/\tau$ , коэффициент поглощения  $k_0$  не зависит от этой величины. Определим этот параметр для пара натрия, где  $\lambda = 589$  нм,  $\tau = 1.6 \cdot 10^{-8}$  с,  $\nu/N = 5.8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с.}$  Получим  $k_0 = 5.8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Соответственно, коэффициент поглощения фотонов  $k_{\omega}$  на частоте  $\omega$ , относящейся к крылу спектральной линии, в соответствии с формулой (1) составляет

$$k_{\omega} = k_0 \frac{\nu^2}{4(\omega - \omega_0)^2}.$$
 (16)

Рассматривая перенос резонансного излучения в газе, где длина пробега фотона в центре линии,  $\lambda_0 = 1/k_0$ , мала по сравнению с размером системы, имеем, что характер этого переноса отличен от переноса частиц в плотном газе, где перенос частиц носит диффузионный характер. При диффузионном переносе частиц перемещение частицы за один акт

переноса происходит на расстояние порядка длины свободного пробега частицы в газе, который в плотном газе мал по сравнению с размером занимаемой им области. Распространение резонансного излучения в газе происходит иначе и описывается уравнением Бибермана – Холстейна [15–17]. Как следует из этого уравнения, перемещение резонансного фотона на большое расстояние в газе происходит не в результате многих переизлучений вблизи центра спектральной линии, а за счет излучения на крыле спектральной линии, причем вероятность такого события мала. Для анализа распространения резонансного излучения в газе удобно использовать концепцию Векленко [18, 19], где предметом рассмотрения является отдельное возбуждение, а не фотон. Соответственно, время жизни возбужденного состояния  $au_{eff}$ , т.е. время нахождения фотона внутри объема газа, оценивается как  $au_{eff} \sim au/P_*$ , где au — излучательное время жизни изолированного атома,  $P_*$  вероятность излучения фотона с частотой  $\omega_*$ , для которой длина свободного пробега фотона сравнима с размером системы L, т.е.  $k(\omega_*)L \sim 1$ . Поскольку при  $k_0L\gg 1$ имеем $P_*\sim \nu/|\omega_*-\omega_0|,$ эффективное время жизни возбуждения внутри объема газа оценивается как

$$\tau_{eff} \sim \tau \sqrt{k_0 L}, \quad k_0 L \gg 1.$$
 (17)

В частности, если этот газ находится внутри цилиндрической разрядной трубки радиуса *R*, то при однородном распределении газа в трубке эффективное время жизни возбуждения внутри объема газа равно [20]

$$\tau_{eff} = 2.6\tau \sqrt{k_0 R}.\tag{18}$$

Это время учитывается при анализе кинетики возбужденных атомов в газе. В дополнение к этому ширина полосы излучения  $\Delta \omega$  при данных условиях составляет

$$\Delta \omega \equiv |\omega_* - \omega_0| \sim \nu \sqrt{k_0 L},\tag{19}$$

т. е. ширина полосы излучения  $\Delta \omega$  существенно превышает ширину спектральной линии  $\nu$  для излучения отдельного атома.

Рассмотрим эти результаты с других позиций, что будет использовано далее для молекулярного газа. Представим объем газа, содержащего резонансно-возбужденные атомы, как излучающую систему и определим поток резонансного излучения, которое создает эта система. Пусть характерный размер системы равен L, а характерная плотность возбужденных атомов составляет  $N_*$ . Тогда характерный поток фотонов j оценивается как

$$j \sim \frac{N_*L}{\tau_{eff}} \sim \frac{N_*}{\tau} \sqrt{\frac{L}{k_0}}.$$
 (20)

С другой стороны, вводя оптическую толщин<br/>у $u_{\omega}(l)$ слоя толщиной lкак

$$u_{\omega}(l) = \int_{0}^{l} k_{\omega} dz, \qquad (21)$$

имеем, что до границы раздела доходят только фотоны данной частоты, испущенные из областей с оптической толщиной  $u_{\omega} \sim 1$ . Для парциального потока фотонов с частотой от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$  это дает

$$j_{\omega}d\omega \sim \frac{N_*}{\tau} \frac{f_{\omega}d\omega}{k_{\omega}} = \frac{N_*}{\tau} \frac{d\omega}{k_0\nu}.$$
 (22)

Отсюда, используя формулу (19) для ширины полосы испускания, приходим к формуле (20) для полного потока фотонов, проходящих через границу раздела.

Таким образом, рассматривая конкуренцию короткодействующего и дальнодействующего режимов уширения спектральной линии, находим, что для оптически плотной системы резонансное излучение атомного газа определяется только дальнодействующим режимом или ударным уширением спектральной линии, которое реализуется на ее крыле. Этот анализ позволяет сформулировать концепции спектральной полосы испускания фотонов и оптической толщины системы для фотонов данной частоты, что будет основой при анализе излучения молекулярного газа.

#### 3. ПОГЛОЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНОМ ГАЗЕ

Анализируя конкуренцию разных механизмов уширения спектральных линий и переходя к молекулярным газам, ограничимся для простоты излучательными свойствами линейных молекул углекислого газа. При исследовании ИК-излучения этих молекул ограничимся колебательно-вращательными радиационными переходами молекул. В силу большого набора вращательных моментов молекулы ИК-излучение молекулярного газа определяется большим числом колебательно-вращательных переходов. В результате спектр излучения или поглощения молекул содержит большое число уширенных спектральных линий, которые объединяются в спектральную полосу поглощения.

Рассматривая линейные молекулы углекислого газа, три атома которых находятся на одной линии, сначала ограничимся одним колебательным переходом. В силу относительно высокого давления газ находится в термодинамическом равновесии, так что плотность молекул в заданном колебательновращательном состоянии дается формулой

$$N_{v,j} = N_v \frac{B}{T} (2j+1) \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0 v}{T}\right) \times \exp\left[-\frac{Bj(j+1)}{T}\right]. \quad (23)$$

Здесь *j* — вращательное число молекулы,  $N_v$  — полная плотность молекул в основном колебательном состоянии,  $\hbar\omega_0$  — энергия возбуждения колебательного уровня, v — номер колебательного уровня, B вращательная константа, Т — выраженная в энергетических единицах температура газа, причем далее будем считать выполненным критерий  $B \ll T$ . Отметим, что рассматриваемое термодинамическое равновесие может быть нарушено в результате высвечивания возбужденных молекул, так что для выполнения термодинамического равновесия необходимо, чтобы разрушение возбужденных молекул при столкновениях происходило скорее, чем путем высвечивания. Соответственно, критерий термодинамического равновесия в случае углекислого газа для его давления p имеет вид  $p \gg 0.1$  Торр. Далее будем иметь дело с гораздо более высокими давлениями, так что термодинамическое равновесие в газе заведомо выполняется.

Рассмотрим характер колебательно-вращательных переходов с общих позиций молекулярной спектроскопии [21–25]. Правила отбора для излучательных переходов в линейных молекулах с изменением вращательного момента j молекулы следуют из свойств коэффициентов Клебша – Гордана, которые связывают параметры вращательных состояний начального и конечного состояний перехода. Эти правила отбора отвечают переходам  $j \rightarrow j$  (Q-ветвь),  $j \rightarrow j + 1$  (P-ветвь) и  $j \rightarrow j - 1$  (R-ветвь). Поскольку энергия  $E_j$  вращательного состояния молекулы равна [14]

$$E_j = Bj(j+1), \tag{24}$$

энергия вращательного состояния не изменяется в случае Q-ветви. Для P-ветви энергия перехода  $\hbar \omega_j$  равна  $\hbar \omega_j = \hbar \omega_0 + B(j+1)$ , а для и R-ветви она составляет  $\hbar \omega_j = \hbar \omega_0 - 2Bj$ , где  $\hbar \omega_0$  — энергия колебательного перехода.

Построим коэффициент поглощения  $k_{\omega}$  газа, состоящего из молекул CO<sub>2</sub>, как сумму коэффициентов поглощения за счет разных вращательных переходов. Используем общее выражение (14) для сечения поглощения  $\sigma_{\omega}$  на данной частоте. Разделяя вращательные переходы на Q-, P- и R-ветви, имеем, что при больших значениях вращательного момента молекулы спонтанный излучательный распад верхнего колебательного состояния происходит с равной вероятностью (1/3) для каждой из этих ветвей. Далее, для столкновительного уширения спектральной линии (1) имеем для коэффициента поглощения, относящегося к данному колебательному переходу,

$$k_{\omega} = \frac{\pi^2 c^2}{3\tau_v \omega^2} \sum_j f_{\omega} N_{v,j} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right] =$$
$$= \frac{\pi c^2}{6\tau_v \omega^2} \sum_j \frac{\nu N_{v,j}}{(\omega - \omega_j)^2 + (\nu/2)^2} \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right], \quad (25)$$

где  $\tau_v$  — излучательное время жизни верхнего колебательного состояния для рассматриваемого колебательного перехода,  $\nu$  — столкновительная ширина спектральной линии.

Для коэффициента поглощения благодаря переходам для *Q*-ветви эта формула дает

$$k_{\omega} = \frac{\lambda^2}{24\pi\tau_v} \frac{\nu N_v}{(\omega - \omega_0)^2 + (\nu/2)^2} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right)\right], \quad (26)$$

поскольку  $\sum_{j} N_{v,j} = N_v$ . Здесь  $\lambda = 2\pi c/\omega$  — длина волны излучения,  $N_v$  — плотность молекул в нижнем колебательном состоянии перехода, и  $\hbar\omega_0$  энергия колебательного перехода. Соответственно в случае *P*- и *R*-ветвей имеем

$$k_{\omega} = \frac{\pi c^2}{6\tau_{\nu}\omega^2} a_{\omega} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right],$$
  
$$f_{\omega} = \sum_{j} \frac{\nu N_{\nu,j}}{(\omega - \omega_0 \pm 2Bj/\hbar)^2 + (\nu/2)^2}.$$
 (27)

При этом основной вклад в коэффициент поглощения вносят большие значения вращательного момента  $j \gg 1$ .

Поскольку разность частот для соседних переходов не зависит от вращательного момента, коэффициент поглощения для *P*- и *R*-ветвей описывается регулярной моделью [26], или моделью Эльзассера. При этом суммирование по вращательным моментам в формуле (27) выполним в двух случаях. Именно, в области частот, отвечающих пьедесталу полосы поглощения, представим сумму в виде

$$\sum_{j} \frac{N_{v,j}}{(\omega - \omega_0 \pm 2Bj/\hbar)^2 + (\nu/2)^2} = N_{v,j} \sum_{j} \frac{1}{(\omega - \omega_0 \pm 2Bj/\hbar)^2 + (\nu/2)^2}, \quad (28)$$

считая, что плотность молекул  $N_{v,j}$  плавно меняется в области сходимости суммы, и используя для этой величины формулу (23). Сначала определим коэффициент поглощения, усредненный по осцилляциям между соседними спектральными линиями. Поскольку  $\overline{a_{\omega}} = 1/2B$ , где  $2B/\hbar$  — расстояние между соседними линиями в пространстве частот, получим [26–28]

$$\overline{k_{\omega}} \equiv S(\omega) = N_v \lambda^2 \frac{\omega - \omega_0}{6\tau_v \Delta \omega^2} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta \omega^2}\right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right)\right], \quad \Delta \omega^2 = \frac{4BT}{\hbar^2}, \quad (29)$$

где  $N_v$  — плотность возмущающих молекул. Проводя суммирование в формуле (28) с учетом осциллирующей части коэффициента поглощения [29], в рамках модели Эльзасера для коэффициента поглощения [26–28, 30] получаем

$$k_{\omega} = S(\omega)\varphi(\omega),$$
  

$$(\omega) = \frac{\operatorname{sh}(\pi\hbar\nu/B)}{\left[\operatorname{ch}(\pi\hbar\nu/B) - \cos(2\pi\hbar|\omega - \omega_0|)/B\right]}.$$
(30)

На крыле полосы поглощения  $j \gg j_0$  ( $j_0 \sim \sqrt{T/B}$ ) сумма (28) приводится к виду

$$\sum_{j} \frac{N_{v,j}}{(\omega - \omega_0 \pm 2Bj/\hbar)^2 + (\nu/2)^2} = \sum_{j} N_{v,j} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2} = \frac{N_v}{(\omega - \omega_0)^2}, \quad (31)$$

что дает для коэффициента поглощения на крыле *P*- и *R*-ветвей полосы поглощения

$$k_{\omega} = \frac{\pi^2 c^2}{\omega^2} \frac{\nu N_v}{6\pi \tau_v (\omega - \omega_0)^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right]. \quad (32)$$

Складывая коэффициенты поглощения (26) и (32) для *Q*-, *P*- и *R*-ветвей полосы поглощения и пренебрегая сдвигом по отношению к центру перехода в формуле (32), для суммарного коэффициента поглощения на крыле полосы поглощения получим

$$k_{\omega} = \frac{\pi c^2}{3\omega^2} \frac{\nu N_v}{\tau_v (\omega - \omega_0)^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right].$$
(33)

Отметим особенность ударного уширения спектральных линий, которая отражается на излучении

 $\varphi$ 

молекул в возмущающем газе. Критерием для этого механизма уширения является малость характерного времени столкновения  $\tau_c$  по сравнению с соответствующим временем, характеризующим уширение спектральной линии, т. е. со временем  $1/\nu$  между соседними столкновениями для центра спектральной линии или со временем  $1/|\omega - \omega_0|$  для крыла линии. Отсюда следует, что на крыле полосы поглощения коэффициент поглощения резко уменьшается по мере удаления от центра перехода. С учетом этого факта преобразуем формулу (33) для коэффициента поглощения на крыле полосы поглощения к виду

$$k_{\omega} = \frac{\pi c^2}{3\omega^2} \frac{\nu N_v}{\tau_v (\omega - \omega_0)^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) \right] \times \\ \times \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta\omega^2}\right], \quad \Delta\omega = \frac{1}{\tau_c}. \quad (34)$$

Свяжем предельный сдвиг для крыла полосы поглощения,  $\Delta \omega = 1/\tau_c$ , с параметрами взаимодействия между молекулами углекислого газа, на излучение которого мы ориентируемся. Рассматривая уширение спектральной линии молекулы CO<sub>2</sub>, находящейся в углекислом газе, для простоты будем аппроксимировать потенциал взаимодействия двух молекул углекислого газа потенциалом Леннарда-Джонса [31,32]

$$U(R) = D\left[2\left(\frac{R_e}{R}\right)^6 - \left(\frac{R_e}{R}\right)^{12}\right],\qquad(35)$$

где *D* — глубина потенциальной ямы для взаимодействия двух молекул,  $R_e$  — равновесное расстояние между молекулами, отвечающее минимуму потенциала взаимодействия. Ясно, что сферическисимметричный потенциал взаимодействия является грубой аппроксимацией парного взаимодействия молекул углекислого газа, однако это позволяет определить параметры потенциала взаимодействия, используя законы подобия, позволяющие сравнить параметры взаимодействия молекул углекислого газа и атомов инертных газов. Действительно, скейлинг для инертных газов [33,34] позволяет на основе критических параметров инертных газов и углекислого газа, а также значений параметров этих систем вблизи тройной точки определить параметры парного потенциала взаимодействия (35) молекул. В случае молекул углекислого газа эти параметры равны  $D = 38 \pm 7$  мэВ и  $R_e = 0.32$  нм. Отметим также, что потенциал взаимодействия (35) приводит к следующему значению константы ван-дер-ваальсова взаимодействия  $C_6 = 2DR_e^6 \approx 140e^2a_0^5$ , что превышает рассчитанное значение [35] на 20 %.

Определим характерное время столкновения двух молекул углекислого газа,  $\tau_c$ , как время сближения медленных молекул от расстояния  $R_e$ , отвечающего минимуму потенциала взаимодействия молекул, до расстояния  $R_e/2^{1/6}$ , соответствующего стенке потенциальной ямы для медленных молекул при нулевом орбитальном моменте:

$$\frac{1}{\tau_c} \equiv \Delta \omega = \frac{10}{R_e} \sqrt{\frac{2D}{m}},\tag{36}$$

где m — масса молекулы углекислого газа. Отсюда получаем следующую оценку для ширины крыла полосы поглощения молекул углекислого газа в углекислом газе:  $\Delta \omega \approx 70 \text{ см}^{-1}$ . Это позволяет определить поток ИК-излучения, испускаемого углекислым газом.

На этом этапе сравним профили спектральных линий в случае конкуренции доплеровского и ударного механизмов уширения спектральных линий в атомном газе, а также в молекулярном газе. Несмотря на разную природу уширения спектральных линий в атомном и молекулярном газах, в этом случае имеется аналогия для функции распределения фотонов по частотам, которая содержит короткодействующую и дальнодействующую части. При этом вместо спектральной линии в случае атомного газа выступает спектральная полоса поглощения в молекулярном газе. Дальнодействующая часть спектральной линии или полосы поглощения имеет столкновительную природу, а природа короткодействующей части уширения разная. В молекулярном газе для пьедестала спектральной полосы, определяемого формулой (29), эта часть связана с распределением по вращательным состояниям для излучающих молекул, тогда как короткодействующая часть крыла полосы поглощения в соответствии с формулой (34) возникает за счет конечного времени столкновения между излучающей молекулой и возмущающей молекулой газа.

#### 4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС ВЕНЕРЫ

Казалось бы, проведенный анализ носит чисто академический характер, позволяя глубже понять природу взаимодействия разных механизмов уширения спектральных линий. Однако это понимание позволяет далее разобраться в соответствующих проблемах, относящихся к естественным процессам и прикладным задачам. Ниже в качестве одной из таких задач рассмотрим энергетический баланс Венеры вблизи поверхности планеты, а именно,

N⁰	Переход	$\lambda$ , MKM	$E_{*},  {\rm cm}^{-1}$	$E_0,  {\rm cm}^{-1}$	$\hbar\omega,  \mathrm{cm}^{-1}$	$ au_v,\mathrm{c}$
1	$01^00 \rightarrow 00^00$	14.9	667	0	667	0.64
2	$10^00 \rightarrow 01^00$	13.9	1388	667	721	0.48
3	$02^00 \rightarrow 01^00$	16.1	1285	667	618	0.83
4	$02^20 \rightarrow 01^00$	15.0	1335	667	668	0.32
5	$00^01 \rightarrow 10^00$	10.6	2349	1388	668	2.9
6	$00^01 \rightarrow 02^00$	9.4	2349	1285	1064	5.0
7	$00^01 \rightarrow 00^00$	4.26	2349	0	2349	0.0022

Таблица. Спектроскопические параметры молекулы CO<sub>2</sub> [35, 40, 41]

Примечание:  $\lambda$  — длина волны излучательного перехода для Q-ветви,  $E_0$  и  $E_*$  — энергии нижнего и верхнего колебательных состояний перехода,  $\hbar\omega = E_* - E_0$  — энергия колебательного перехода,  $\tau_v$  — излучательное время жизни верхнего состояния перехода относительно данного перехода. Используются принятые обозначения для колебательных состояний молекулы углекислого газа, так что первое число отвечает симметричному колебанию, второе — крутильному, а третье — антисимметричному колебанию.

ИК-излучение, создаваемое углекислым газом атмосферы Венеры и направленное на ее поверхность. Рассматриваем упрощенную схему энергетического баланса Венеры, так что получаемая ею мощность складывается из поглощаемой мощности солнечного излучения и ИК-излучения, создаваемого атмосферой Венеры. Поглощаемая поверхностью Венеры полная мощность излучения должна компенсироваться мощностью, излучаемой поверхностью Венеры.

Приведем параметры Венеры, относящиеся к рассматриваемой проблеме. Атмосфера Венеры состоит из углекислого газа (96.5%) и азота (3.5%) [36]; далее для простоты будем считать, что углекислый газ — единственная компонента атмосферы Венеры. Давление газа у поверхности Венеры равно 92 атм, температура 737 К [36,37], что соответствует плотности молекул углекислого газа у поверхности Венеры  $N = 9.2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Градиент температуры составляет примерно -8 К/км в интервале высот от 0 до 60 км [37], а масштаб Л изменения плотности молекул углекислого газа в атмосфере Венеры, который вводится на основании формулы  $\Lambda =$  $= d \ln N/d(1/h)$ , где N — плотность молекул в атмосфере, h — высота над поверхностью Венеры, равен  $\Lambda = 19$ км.

При построении энергетического баланса поверхности Венеры и ее атмосферы будем моделировать поверхность Венеры как абсолютно черное тело для ИК-излучения. Имеем, что абсолютно черное тело с температурой 737 К создает поток ИК-излучения  $J_0 = 16.7 \text{ кBT/m}^2$ . С другой стороны, средний поток солнечного излучения, приходящийся на

единицу площади поверхности Венеры, составляет 2.6 кВт/м<sup>2</sup> [38]. Значение альбедо Венеры равно 0.80  $\pm$  0.02 согласно [39] и 0.76  $\pm$  0.01 согласно [38]; примем его равным 0.78. Отсюда следует, что средний поток солнечного излучения, поглощаемый поверхностью Венеры, составляет 0.5 кВт/м<sup>2</sup>. Дополнительный вклад в мощность, поглощаемую поверхностью Венеры, вносит ИК-излучение, создаваемое молекулами углекислого газа. Для определения потока излучения на поверхность Венеры, который вносит вклад в энергетический баланс Венеры, необходимо проанализировать спектр излучения молекул углекислого газа в ИК-области спектра, который представлен в таблице.

Коэффициент поглощения углекислого газа для каждой из полос является суммой коэффициентов поглощения в центральной части полосы (формула (29) для *P*- и *R*-ветвей, а также формула (27) для Q-ветви) и коэффициента поглощения на крыле спектральной полосы (формула (34)). Как следует из данных таблицы, имеются семь полос поглощения в ИК-области спектра молекул углекислого газа, причем некоторые соседние полосы поглощения перекрываются. Суммарный коэффициент поглощения в атмосфере Венеры вблизи поверхности Венеры представлен на рисунке. Как следует из рисунка, поглощение углекислого газа атмосферы состоит из трех полос поглощения, две из которых практически перекрываются (рис. а). Границы полос поглощения для атмосферы Венеры за счет находящихся в ней молекул углекислого газа следуют из соотношения [42, 43]

$$k_{\omega}\Lambda = 2/3, \tag{37}$$



Коэффициент поглощения  $k_{\omega}$  вблизи поверхности Венеры за счет молекул углекислого газа, подсчитанный на основе формул (29) и (32): учет переходов 1–6 (*a*) и 7 (*б*) из таблицы

где  $\Lambda = 19$  км — масштаб изменения плотности молекул углекислого газа в атмосфере Венеры вблизи ее поверхности. На основе этой формулы для границ первых двух полос поглощения имеем  $\omega_1 = 493 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_2 = 1174 \text{ см}^{-1}$  (рис. a), что дает для потока ИК-излучения на поверхность Венеры  $J_1 = 3.5$  кBт/м<sup>2</sup>. Третья полоса поглощения, которая создается резонансным излучением молекулы углекислого газа между нижним возбужденным антисимметричным состоянием и основным колебательным состоянием, имеет границы  $\omega_1 =$ = 2258 см<sup>-1</sup> и  $\omega_2 = 2439$  см<sup>-1</sup> (рис. б) и ведет к потоку ИК-излучения на поверхность Венеры  $J_2 =$  $= 0.9~{\rm kBt/m^2}.$ Отсюда получим, что полный поток излучения на поверхность Венеры, который складывается из поглощенного потока солнечного излучения и ИК-излучения, создаваемого находящимися в атмосфере Венеры молекулами углекислого газа, равен  $J = 4.9 \text{ кBr/м}^2$ .

Как следует из приведенных данных, солнечное излучение, поглощаемое поверхностью Венеры, дает

вклад 3 % в полный поток энергии, поглощаемый поверхностью Венеры. При этом вклад ИК-излучения атмосферы Венеры, поглощаемого ее поверхностью, составляет 26% от полного потока излучения, поглощаемого или испускаемого поверхностью Венеры. Отметим, что в случае энергетического баланса Земли последний канал составляет 20 % [44-46]. Таким образом, мы приходим к противоречию, согласно которому мощность излучения, поглощаемого поверхностью Венеры, в малой степени (примерно на одну треть) обеспечивает мощность ИК-излучения ее поверхности при ее наблюдаемой температуре. При поиске причины расхождения указанных мощностей, в первую очередь, определим точность нахождения удельных мощностей излучения, поглощаемых поверхностью Венеры. Для этой цели мы используем модель полосы поглощения [46] для молекул углекислого газа, согласно которой излучение при частотах внутри этой полосы создается молекулами углекислого газа, тогда как вне полосы поглощения молекулы углекислого газа не дают вклада в излучение атмосферы. Это требует резкого изменения коэффициента поглощения  $k_{\omega}$  вблизи границы полосы поглощения, что имеет место в данном случае согласно рисунку. Точность расчета представленных мощностей излучения в рамках использованной модели лучше 20%; в погрешность расчетов включено также то обстоятельство, что температура излучения атмосферы Венеры вблизи границ полос поглощения определяется слоями атмосферы Венеры, температура которых отличается от температуры ее поверхности.

Выясним, какие дополнительные каналы в энергетическом балансе Венеры могут снять полученное противоречие. Выше мы не учитывали конвективного переноса тепла от поверхности Венеры, связанного с вихревым движением углекислого газа вблизи ее поверхности под действием градиента температуры атмосферы. В случае Земли конвективный поток энергии составляет примерно 10 % от полного потока солнечного излучения, попадающего в атмосферу Земли [44-46]. Можно ожидать, что относительный вклад конвективного переноса в атмосфере Венеры не превышает эту величину в силу высокого давления газа в атмосфере Венеры. Тем самым конвективный перенос в атмосфере Венеры не устраняет указанного выше противоречия, тем более, что учет конвективного переноса только увеличивает недостающий поток энергии на поверхность Венеры, который необходим для выполнения энергетического баланса Венеры.

Однако конвективный перенос тепла в атмосфере Венеры вызывает перемещение пыли с поверхности Венеры в ее атмосферу. Если размер пылинок составляет микроны, то под действием силы тяжести они будут опускаться на поверхность Венеры за времена порядка года. Взвешенная пыль оптически активна в ИК-области спектра, и даже при малой концентрации пылинок может быть обеспечен основной поток ИК-излучения в сторону ее поверхности. Отметим, что в случае атмосферы Земли пыль не играет такой роли, поскольку попадающая в атмосферу пыль вымывается атмосферной водой в течение 8-9 суток. При этом энергетический баланс Венеры и ее атмосферы, видимо, начинается с поглощения солнечного излучения атмосферой [47], и далее поглощаемая энергия переносится к поверхности Венеры в результате конвекции и лучистого переноса. В результате при заданном составе атмосферы устанавливается определенная температура ее поверхности. Здесь мы не рассматриваем лучистый перенос энергии от верхних слоев атмосферы Венеры к ее поверхности, а решаем более простую задачу, а именно, опираясь на измеренную температуру поверхности, устанавливаем энергетический баланс системы вблизи поверхности планеты.

Можно оценить количество пыли в атмосфере из условия, что оптическая толщина *u* пыли по отношению к ИК-излучению порядка единицы. Это условие имеет вид

$$u = k_{\omega}L = \sigma_{\omega}NL \sim 1, \tag{38}$$

где  $\sigma_{\omega}$  — сечение поглощения фотона частицей пыли, N — плотность частиц в атмосфере, L — толщина слоя атмосферы, в котором сосредоточена пыль. Предполагая, что пылинки имеют сферическую форму, будем считать характерный радиус r пылинок малым по сравнению с длиной волны  $\lambda \sim 10$  мкм, что ведет к следующей оценке для сечения поглощения фотона частицей пыли [48]:

$$\sigma_{\omega} \sim \pi r^2 \frac{r}{\lambda} \sim \frac{V}{\lambda},\tag{39}$$

где V — характерный объем отдельной пылинки. На основе формулы (38) получим отсюда

$$\xi = \sigma_{\omega} N L \sim \lambda, \tag{40}$$

где  $\xi$  — типичная толщина слоя пыли, обеспечивающего поглощение ИК-излучения планеты, если атмосферную пыль собрать на поверхности Венеры.

Сравнивая это количество пыли с количеством углекислого газа в атмосфере Венеры, получаем,

66

ЖЭТФ, том **154**, вып. 1 (7), 2018

ношение числа молекул атмосферной пыли к числу молекул углекислого газа в атмосфере) обеспечивает рассматриваемый эффект, когда эта пыль, состоящая из твердых частиц микронных и субмикронных размеров, создает поток ИК-излучения, поглощаемого далее поверхностью Венеры. При этом используется предположение эффективного поглощения ИК-излучения материалом пыли, так что, считая, что реально требуется несколько большее количество пыли в атмосфере, получим, что будучи собрана на поверхности Венеры, эта пыль образует слой толщиной в несколько десятков микрон (несколько длин волны ИК-излучения). Как видно, относительно небольшое количество микроскопической пыли в атмосфере Венеры обеспечивает большой поток ИК-излучения на поверхность планеты, что поддерживает относительно высокую температуру поверхности. Обратим внимание, что рассматриваемая микроскопическая пыль атмосферы Венеры находится вблизи ее поверхности, в отличие от облаков в атмосфере Венеры [49–51], которые находятся на высоте 60-70 км и обеспечивают ИК-излучение этой планеты, уходящее за ее пределы.

Отметим еще одну особенность проведенного исследования. Выполненные расчеты используют информацию по спектроскопическим параметрам молекулы углекислого газа, взятым из банка данных HITRAN [40] и включающим данные по нескольким сотням колебательно-вращательных переходов молекулы углекислого газа. В настоящее время в этом банке имеется информация, относящаяся к сотням тысяч переходов с участием молекул углекислого газа [8], т. е. для проводимых расчетов достаточна малая часть существующей информации по данному вопросу.

#### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из проведенного анализа, при конкуренции разных механизмов уширения спектральных линий короткодействующее уширение в малой степени влияет на поток излучения, создаваемый газом с возбужденными атомами или молекулами. Выполненные расчеты показывают, что поток излучения из возбужденного атомного или молекулярного газа определяется дальнодействующей частью уширения, вызванной ударным или столкновительным уширением спектральных линий. Далее, концепции полосы поглощения (или эмиссии) и оптической толщины газовой системы на заданной частоте излучения могут быть поставлены в основу анализа излучения возбужденного газа, как атомного, так и молекулярного. Эти концепции позволяют рассчитать при реальных условиях потоки излучения, уходящие за пределы газовой системы, с учетом нескольких полос поглощения, которые могут перекрываться и накладываться друг на друга.

В качестве демонстрации применения указанных концепций рассмотрено ИК-излучение атмосферы Венеры в приповерхностной области, которое определяется молекулами углекислого газа — основной компонентой атмосферы Венеры. Отметим важность парникового эффекта для атмосферы Венеры. В частности, если убрать атмосферу Венеры и предположить, что ее поверхность поглощает все падающее на нее излучение Солнца в видимой области спектра, а также создает ИК-излучение как абсолютно черное тело, то баланс процессов поглощения и излучения привел бы к температуре поверхности Венеры 463 К, тогда как реально она составляет 737 К. Казалось бы, мощность ИК-излучения поверхности Венеры компенсируется, главным образом, мощностью поглощенного солнечного излучения в видимой области спектра, а также мощностью ИК-излучения из приповерхностных слоев атмосферы. Однако суммарная мощность указанных каналов излучения на поверхность Венеры не превышает 30 % от мощности испускаемого ею излучения. Отметим, что точность расчетов для потоков излучения за счет углекислого газа атмосферы лучше 20%, что подтверждает реальность полученного противоречия, которое позволяет вскрыть дополнительные элементы физической картины процессов в атмосфере Венеры. С точки зрения рассматриваемых концепций для излучения возбужденного газа этот пример показывает, что в представленной форме указанные концепции полезны при анализе реальных физических ситуаций.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. W. Voigt, S. B. Bayer, Akad. Wiss. 603 (1912).
- A. C. G. Mitchell and M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge, Univ. Press (1934).
- 3. D. W. Posener, Austr. J. Phys. 12, 184 (1959).
- J. I. Gersten and H. M. Foley, J. Opt. Soc. Amer. 58, 933 (1968).
- H. M. Foley and C. C. Sung, J. Opt. Soc. Amer. 65, 949 (1975).

- 6. C. D. Rodgers, Appl. Opt. 15, 714 (1976).
- P. L. Varghese and R. K. Hanson, Appl. Opt. 23, 2376 (1984).
- I. E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hill et al., J. Quant. Spectr. Rad. Transf. 203, 3 (2017), § 1.
- 9. I. I. Sobelman, Atomic Spectra and Radiative Transitions, Springer, Berlin (1979).
- V. P. Krainov, H. R. Reiss, and B. M. Smirnov, Radiative Processes and Atomic Physics, Wiley, New York (1997).
- 11. T. Watanabe, Phys. Rev. A 139, 1375 (1965).
- Ю. А. Вдовин, В. М. Галицкий, ЖЭТФ 52, 1345 (1967).
- 13. А. А. Власов, В. С. Фурсов, ЖЭТФ 6, 750 (1936).
- 14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, Москва (1965).
- 15. Л. М. Биберман, ЖЭТФ 17, 1212 (1947).
- 16. T. Holstein, Phys. Rev. 72, 1212 (1947).
- 17. Л. М. Биберман, ДАН СССР 49, 659 (1948).
- 18. Б. А. Векленко, ЖЭТФ 33, 629 (1957).
- 19. Б. А. Векленко, ЖЭТФ 33, 817 (1957).
- B. M. Smirnov, Theory of Gas Discharge Plasma, Springer, Heidelberg (2014), p. 84, §2.
- **21.** G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold, Princeton (1945).
- **22**. М. А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия, Физматгиз, Москва (1963).
- 23. H. C. Allen and P. C. Cross, *Molecular Vib-Rotors*; the Theory and Interpretation of High Resolution Infrared Spectra, Wiley, New York (1963).
- 24. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York (1966).
- C. N. Banwell and E. M. McCash, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, New York (1995).
- 26. W. M. Elsasser, Phys. Rev. 54, 126 (1938).
- **27**. R. M. Goody, Atmospheric Radiation. Theoretical Basis, Oxford Univ. Press (1964).
- **28**. Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников, УФН **130**, 377 (1980).

- **29**. Э. Т. Уиттекер, Д. Н. Ватсон, *Курс современного анализа*, Физматгиз, Москва (1963).
- **30**. B. M. Smirnov, *Plasma Processes and Plasma Kinetics*, Wiley, Weinheim (2007).
- 31. J. E. Lennard-Jones and A. E. Ingham, Proc. Roy. Soc. London A 106, 636 (1924).
- 32. J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. London A 107, 463 (1925).
- **33**. Б. М. Смирнов, УФН **171**, 1291 (2001).
- **34**. B. M. Smirnov, *Principles of Statistical Physics*, Wiley, Weinheim (2006).
- **35.** A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*, Springer, Berlin (1985).
- 36. https://en.wikipedia.org/wiki/Venus.
- **37**. https://en.wikipedia.org/wiki/Atmosphere-of-Venus.
- 38. V. I. Moroz, A. P. Ekonomov, B. E. Moshkin et al., Adv. Space Res. 5, 197 (1985).
- 39. M. G. Tomasko, P. H. Smith, V. E. Suomi et al., J. Geophys. Res. 85, 8187 (1980).
- 40. L. S. Rothman and W. S. Benedict, Appl. Opt. 17, 2605 (1978).

- S. V. Khristenko, A. I. Maslov, and V. P. Shevelko, Molecules and Their Spectroscopic Properties, Springer, Berlin (1998).
- 42. Б. М. Смирнов, Физика слабоионизованного газа, Наука, Москва (1978).
- B. M. Smirnov, *Physics of Ionized Gases*, Wiley, New York (2001).
- M. L. Salby, *Physics of the Atmosphere and Climate*, Cambridge Univ. Press (2012).
- **45**. D. L. Hartmann, *Global Physical Climatology*, Elesevier, Amsterdam (2016).
- 46. B. M. Smirnov, *Microphysics of Atmospheric Phenomena*, Springer Atmospheric Series, Switzerland (2017).
- 47. D. V. Titov, M. A. Bullock, D. Crisp et al., https:// asp.colorado.edu-espoclass/ASTR-5835-2015...Notes/Titov.
- 48. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва (1982).
- 49. L. V. Zasova, V. I. Moroz, L. V. Esposito, and C. Y. Na, Icarus 105, 92 (1993).
- 50. L. V. Zasova, N. I. Ignatiev, I. V. Khatuntsev, and V. M. Linkin, Planet Space Sci. 55, 1712 (2007).
- Y. J. Lee, D. V. Titov, S. Tellmann et al., Icarus 217, 599 (2012).