

А. А. ВИКТОРОВА, С. А. ЖЕВАКИН

ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ДИМЕРА ВОДЯНОГО ПАРА

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 16 II 1970)

В 1966 г. авторы опубликовали расчеты вращательного спектра димера водяного пара и показали, что димеры водяного пара атмосферы вносят существенный вклад в поглощение микрорадиоволн земной атмосферой (^{1, 2}).

Существование димеров водяного пара косвенным экспериментом было показано еще Иовой (³) и Зенгером (⁴), а непосредственным (при помощи масс-спектрометра) — Лекеби и Роббинсом (⁵). Со времени опубликования статей (^{1, 2}) появился также ряд интересных работ (⁶⁻¹⁴), посвященных экспериментальной проверке и обсуждению результатов (^{1, 2}). Добавим, что в работе (¹⁵) при давлениях $2 \div 10$ атм. и температурах $400 \div 500^\circ \text{K}$ в спектральной области $600 \div 1000 \text{ см}^{-1}$ было обнаружено избыточное поглощение водяного пара с такой температурной зависимостью, которая свидетельствует о димерной природе этого поглощения (по-видимому, поглощение за счет трансляционно-колебательного спектра димера H_2O).

Под вращательным спектром димера в настоящей работе и в работе (²⁰) понимается спектр линейной модели димера (¹⁹), составленной из двух жестких молекул H_2O , жестко, если не говорить об их относительном (внутреннем) вращении вокруг линии водородной связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$, связанных друг с другом водородной связью. Таким образом, во вращательный спектр, наряду с «чисто» вращательными переходами $\Delta v = 0$ (v — крутильное квантовое число для квантования заторможенного внутреннего вращения), включаются и переходы с $\Delta v \neq 0$. Колебания же обеих молекул H_2O относительно друг друга вдоль линии водородной связи и изгибные колебания не учитываются (жесткая модель); учет таких колебаний с частотой $\lambda^{-1} \approx 200 \text{ см}^{-1}$ внес бы изменение в спектр поглощения димера вне рассматриваемого здесь спектрального интервала $\lambda^{-1} \leq 30 \text{ см}^{-1}$.

В настоящей работе и в работе (²⁰) по сравнению с (^{1, 2}) сделаны следующие уточнения.

1. Взамен параболической аппроксимации формы потенциального барьера внутреннего вращения (приближение гармонического осциллятора) использована более правильная косинусоидальная аппроксимация. Полученные в результате волновые функции, описывающие внутреннее вращение, заметно отличаются от волновых функций гармонического осциллятора (¹⁶), что привело к уменьшению матричных элементов электрического дипольного момента, усредненных по крутильным состояниям, в 3,25 раза для переходов $\Delta K = +1$ и, вследствие этого, к уменьшению коэффициента поглощения димеров в $\sim 2,1$ раза. Энергия внутреннего вращения стала определяться не только крутильным квантовым числом v (приближение гармонического осциллятора), но и квантовым числом K проекции момента количества движения димера на ось внутреннего вращения (ось эффективного симметрического волчка). Это значительно усложнило картину вращательного спектра: для переходов $\Delta K = \pm 1$ вращательные спектры для различных крутильных уровней оказались смещенными относительно друг друга (вращательно-колебательное взаимодействие, как и в работах (^{1, 2}),

здесь не учитывается), в результате чего число спектральных линий сильно возросло (в расчетах ^(1, 2) в диапазоне частот $\lambda^{-1} = 0 \div 15 \text{ см}^{-1}$ укладывалось 252 спектральных линии, теперь 668). Учет сдвига и расщепления спектральных линий из-за зависимости энергии внутреннего вращения от квантового числа K при атмосферных условиях на уровне моря сильнее всего сказывается в области частот $\lambda^{-1} < 7 \text{ см}^{-1}$. Но и там он меняет коэффициент поглощения димеров $\gamma_{\text{дйм}}$ не более чем на несколько процентов. Наибольшее изменение состоит в небольшом расплывании и уменьшении из-за этого Q -пика поглощения при $\lambda^{-1} = 7,07 \text{ см}^{-1}$ на $\sim 10\%$.

2. Были учтены переходы между энергетическими термами $E_{J,K,v}$ с $\Delta v \neq 0$; вклад от таких переходов в коэффициент поглощения $\gamma_{\text{дйм}}$ для рассматриваемой спектральной области $\lambda^{-1} < 30 \text{ см}^{-1}$ составил, однако, менее 1%.

В настоящей работе и работе ⁽²⁰⁾, как и в работах ^(1, 2) сделана привязка к линии поглощения $(\lambda^{-1})_{ij} = 49,5 \text{ см}^{-1}$, видной на спектрограммах работ ^(17, 18) и отождествленной в ^(1, 2) с пиком поглощения димера, обусловленном Q -ветвью. С этой целью в настоящей работе и работе ⁽²⁰⁾ для величины $E_{J,K}$ (см. работу ⁽¹⁾) использовалось выражение

$$E_{J,K} = 0,23J(J+1) + 7,07K^2 \text{ (см}^{-1}\text{)},$$

в котором коэффициент 7,07 подобран так, чтобы привязать один из пиков Q -ветви к частоте $\lambda^{-1} = 49,5 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что в первоначально построенной модели димера ⁽¹⁹⁾ вместо коэффициента 7,07 получился коэффициент 6,75. Замена коэффициента при K^2 $6,75 \rightarrow 7,07$ мало влияет на коэффициент поглощения $\gamma_{\text{дйм}}$; это влияние сводится к незначительному сдвигу пиков Q -ветви $K = 0, 1, 2, \dots$ соответственно на 0,32; 0,96; 1,60, ... см^{-1} в сторону больших частот. Заметим, что Гейби и Бурроу ⁽⁷⁾ вообще не обнаружили в лаборатории какого-либо пика поглощения водяного пара вблизи $\lambda^{-1} = 49,5 \text{ см}^{-1}$. Однако в работах ⁽²¹⁻²³⁾ при высотных наблюдениях солнечного излучения обнаружены теллурические линии $\lambda^{-1} = 21,20$; 35,35; 49,70 см^{-1} ; все они удовлетворяют соотношению $\lambda^{-1} = 7,07(2K+1) \text{ см}^{-1}$, $K = 0, 1, 2, \dots$, и должны поэтому быть отождествлены с Q -пиками димера водяного пара. Таким образом, с наблюдениями согласуется коэффициент 7,07, а не коэффициент 6,75.

В предположении, что эффективное сечение соударений димера с окружающими молекулами не зависит от относительной скорости V , для частоты соударений ν_{ef} с окружающими молекулами концентрации C имеем $\nu_{ef} \sim CV \sim \frac{P}{T} \sqrt{T} = \frac{P}{\sqrt{T}}$. Тогда полуширина спектральной линии димера равна

$$\left(\frac{\Delta\nu}{c}\right)_{ij} = \left(\frac{\Delta\nu}{c}\right)_{ij}^0 \sqrt{\frac{293}{T} \frac{P}{760}},$$

где $(\Delta\nu/c)_{ij}^0$ — значение полуширины при температуре $T = 293^\circ \text{ К}$, давлении $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$

Расчет коэффициента поглощения димеров, как в ⁽²⁾, выполнялся по формуле *

$$\gamma_{\text{дйм}} = \left[\frac{\partial\delta}{\text{км}}\right] = 10^6 \cdot \log_{10} e \frac{32\pi^2 N}{3hcG(T)\lambda^2} \sum_{ij} |\mu_{ij}|^2 \frac{1}{\lambda_{ij}} \times \\ \times |e^{-E_j/kT} - e^{-E_i/kT}| \frac{(\Delta\nu/c)_{ij}^0 \sqrt{293/T} p/760}{[(1/\lambda_{ij})^2 - (1/\lambda)^2]^2 + 4[(\Delta\nu/c)_{ij}^0 \sqrt{293/T} p/760]^2 (1/\lambda)^2}. \quad (1)$$

* В работах ^(1, 2) в этой формуле фактор $\sqrt{293/T}$ был неправильно напечатан в виде $\sqrt{T/293}$.

Здесь $N = 10^{-6} \rho_{\text{дйм}} N_0 / \eta$ — число молекул димера водяного пара в 1 см^3 , причем $N_0 = 6,025 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро, $\eta = 36$ — молекулярный вес димера, $\rho_{\text{дйм}}$ — концентрация димеров в г/м^3 . Закон действующих масс при энергии связи димера ϵ ккал/моль для модели ⁽¹⁹⁾ и колебательной статистической суммы димера $\prod (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}$, вычисленной в предположении существования двух колебаний с частотами $\lambda^{-1} = 215 \text{ см}^{-1}$ и 500 см^{-1} , дает

$$\rho_{\text{дйм}} [\text{г/м}^3] = 0,00119 T^{-1,7} e^{(502,9\epsilon - 81,4)/T} (\rho [\text{г/м}^3])^2. \quad (2)$$

На рис. 1 изображен коэффициент поглощения димеров $\gamma_{\text{дйм}}$ при концентрации димеров $\rho_{\text{дйм}} = 0,0122 \text{ г/м}^3$ и с одинаковыми полуширинами

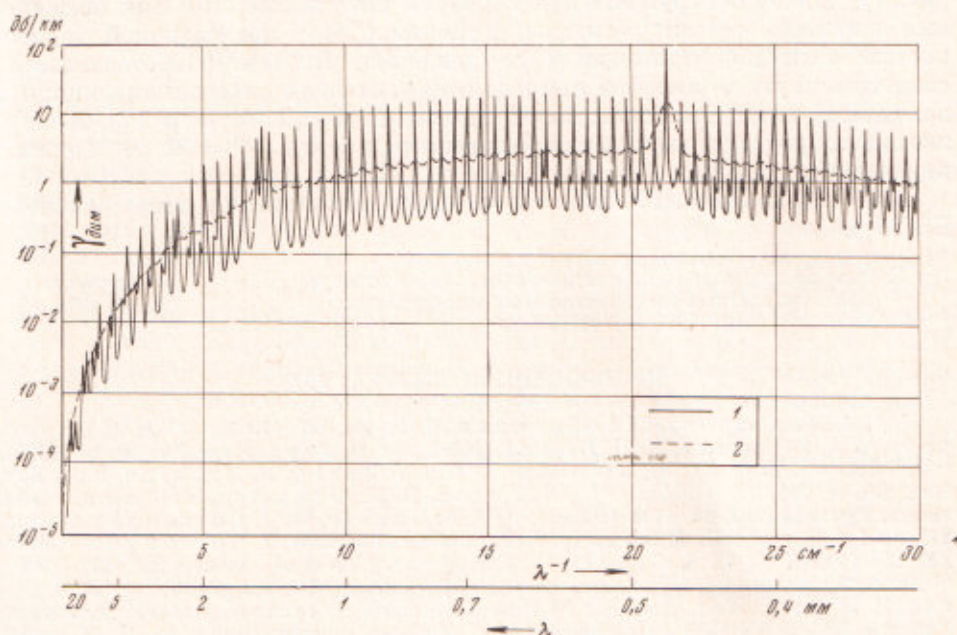


Рис. 1. Зависимость $\gamma_{\text{дйм}}$ от λ^{-1} . $T = 293^\circ \text{ К}$, $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$, $\rho = 7,5 \text{ г/м}^3$. $\epsilon = 4,8 \text{ ккал/моль}$. 1 — $(\Delta\nu/c)_{ij} = 0,02 \text{ см}^{-1}$; 2 — $(\Delta\nu/c)_{ij} = 0,2 \text{ см}^{-1}$

спектральных линий димера $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,2; 0,02 \text{ см}^{-1}$ (графики для значений $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,4; 0,8; 1,6 \text{ см}^{-1}$ см. рис. 1, работы ⁽²⁰⁾). Вычисления выполнялись по формуле (1) при $T = 293^\circ \text{ К}$, $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$. Принятая концентрация димеров $\rho_{\text{дйм}} = 0,0122 \text{ г/м}^3$ получается согласно формуле (2) при $T = 293^\circ \text{ К}$, энергии связи димера $\epsilon = 4,8 \text{ ккал/моль}$ и абсолютной влажности $\rho = 7,5 \text{ г/м}^3$ (в ^(1,2) энергия связи димера полагалась равной $\epsilon = 5,2 \text{ ккал/моль}$, что при тех же условиях давало большую концентрацию димеров $\rho_{\text{дйм}} = 0,022 \text{ г/м}^3$).

Видно, что при $(\Delta\nu/c)_{ij} = 0,2 \text{ см}^{-1}$ спектр димера начинает разрешаться; при $(\Delta\nu/c)_{ij} = 0,02 \text{ см}^{-1}$ разрешение достигает высокой степени.

Заметим, что при $T = 293^\circ \text{ К}$, $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$ ширины спектральных линий димера в воздухе вероятнее всего порядка $0,8 \text{ см}^{-1}$ (см. ⁽²⁰⁾). Поэтому в действительности графики рис. 1, построенные для $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,2$ и $0,02 \text{ см}^{-1}$, отвечают низким давлениям воздуха.

Если принять (по аналогии с мономерами), что эффективное оптическое сечение димера для соударений с молекулой H_2O в 5 раз больше такого для соударений с молекулами воздуха (O_2 и N_2), то после полного удаления сухой части воздуха при фиксированной влажности $\rho = 7,5 \text{ г/м}^3$ (отвечающей 1% парциального давления водяного пара для воздуха при обычном давлении 760 мм рт. ст.) в оставшемся чистом водя-

ном паре с давлением 7,6 мм рт. ст. полуширина спектральной линии димера уменьшится в $100/5 = 20$ раз. В таком случае она станет равной $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,04 \text{ см}^{-1}$, а не $0,02 \text{ см}^{-1}$, если в воздухе при $T = 293^\circ \text{ К}$, $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$ она составляла $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,8 \text{ см}^{-1}$. Это обстоятельство, понятно, не снижает значения графиков рис. 1, позволяющих получать значения $\gamma_{\text{дм}}$ при соответствующем пересчете к рассматриваемым условиям эксперимента.

Отметим, что выполненные Гарри, Бурроу и Гебби (¹³) измерения поглощения водяного пара при давлении 4 мм рт. ст. в многоходовой вакуумной кювете Уайта с разрешением $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$, хотя и не позволили, естественно, разрешить тонкую структуру спектра поглощения димеров (см. рис. 1), однако обнаружили при $\lambda^{-1} \approx 7,2 \text{ см}^{-1}$ явственный пик поглощения шириной $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 1 работы (¹³)) с квадратичной зависимостью величины поглощения от давления. Последнее обстоятельство свидетельствует о димерной природе обнаруженного пика поглощения; его положение и ширина согласуются с данными рис. 1. Авторы (¹³) обнаружили и второй пик поглощения Q -ветвью на частоте $\lambda^{-1} = 22 \text{ см}^{-1}$, однако неуверенно.

Мы благодарим Г. Г. Рогачеву за программирование и вычисления на БЭСМ-4. ♣

Научно-исследовательский радиофизический институт
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
12 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Викторова, С. А. Жевакин, ДАН, 171, 833 (1966). ² А. А. Викторова, С. А. Жевакин, ДАН, 171, 1061 (1966). ³ M. Jona, Phys. Zs., 20, 14 (1918). ⁴ D. Sanger, Phys. Zs., 31, 306 (1930). ⁵ R. Leckenby, E. Robbins, Proc. Roy. Soc., Ser. A, 291, 389 (1966). ⁶ В. Я. Рядов, Н. И. Фурашов, Изв. высш. учебн. завед., Радиофизика, 11, 1138 (1968). ⁷ H. A. Gebbie, W. J. Burroughs, Nature, 217, 1241 (1968). ⁸ H. A. Gebbie, J. Chamberlain, W. J. Burroughs, Nature, 220, 893 (1968). ⁹ H. A. Gebbie, W. J. Burroughs et al., Nature, 221, 143 (1969). ¹⁰ Ю. И. Малышенко, Радиотехника и электроника, № 3, 522 (1969). ¹¹ В. Я. Рядов, Н. И. Фурашов, Докл. на IX Всесоюзн. конф. по распространению радиоволн, Харьков, 23—28 VI 1969 г. Авторефераты докладов конференции, ч. II, Харьков, 1969, стр. 130. ¹² W. J. Burroughs, R. G. Jones, H. A. Gebbie, J.Q.S.R.T., 9, 809 (1969). ¹³ J. E. Harries, W. J. Burroughs, H. A. Gebbie, J.Q.S.R.T., 9, 799 (1969). ¹⁴ J. R. Birch, W. J. Burroughs, R. J. Emery, Infrared Physics, 9, 75 (1969). ¹⁵ R. Varanasi, S. Chou, S. S. Penner, J.Q.S.R.T., 8, 1537 (1968). ¹⁶ А. А. Викторова, С. А. Жевакин, Г. М. Жислин, Оптика и спектроскопия, 28, 1106 (1970). ¹⁷ Н. Г. Ярославский, А. Е. Станевич, Там же, 7, 626 (1959). ¹⁸ Н. И. Фурашов, Там же, 20, 427 (1966). ¹⁹ А. А. Викторова, Изв. высш. учебн. завед., Радиофизика, 7, 415 (1964). ²⁰ А. А. Викторова, С. А. Жевакин, ДАН, 194, № 3 (1970). ²¹ R. M. MacQueen, J. A. Eddy, P. J. Lena, Nature, 220, 1112 (1968). ²² J. A. Eddy, P. J. Lena, R. M. MacQueen, J. Atmosph. Sci., 26, 1318 (1969). ²³ Y. Biraud, J. Gay et al., Astronomy and Astrophysics, 2, 413 (1969).