

УДК 539.194:621.371.166.2

ФИЗИКА

А. А. ВИКТОРОВА, С. А. ЖЕВАКИН

ПОГЛОЩЕНИЕ МИКРОРАДИОВОЛН ДИМЕРАМИ ВОДЯНОГО ПАРА АТМОСФЕРЫ

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

В (1) был сосчитан коэффициент поглощения электромагнитных волн димерами водяного пара при полуширинах спектральных линий димера $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,2$ и $0,02$ см⁻¹. Здесь будут приведены для той же модели димера аналогичные результаты для значений полуширин $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,4; 0,8; 1,6$ см⁻¹ (см. рис. 1).

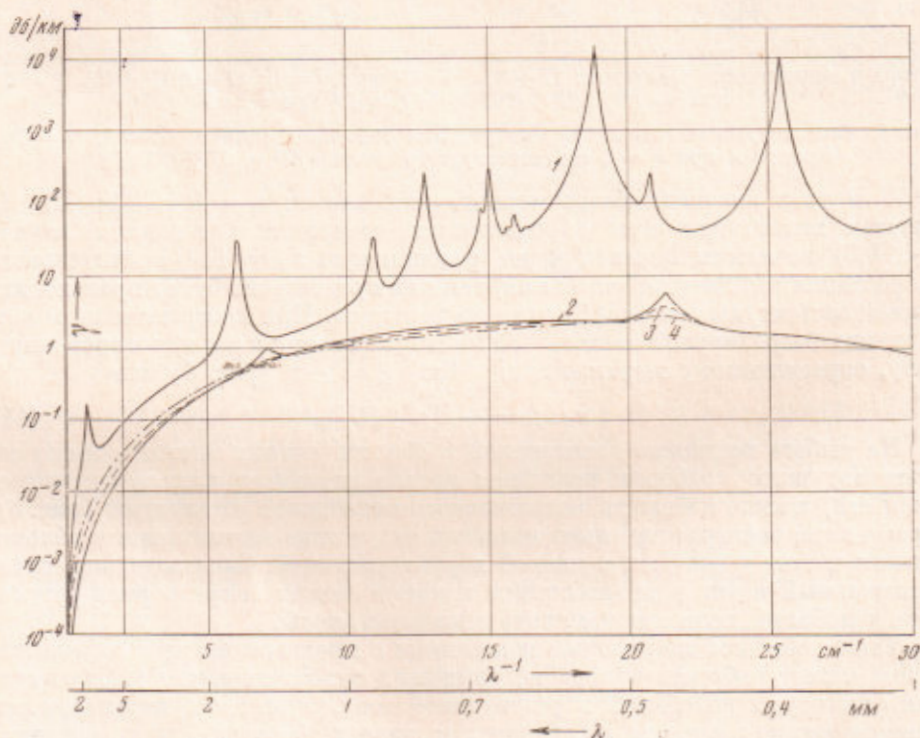


Рис. 1. 1 — коэффициент поглощения мономеров водяного пара атмосферы; 2, 3, 4 — коэффициент поглощения димеров водяного пара атмосферы при полуширинах их спектральных линий $(\Delta\nu/c)_{ij} = 0,4$ см⁻¹ (2), $0,8$ см⁻¹ (3); $1,6$ см⁻¹ (4). $T = 293^\circ$, $p = 760$ мм рт. ст., $\rho = 7,5$ г/м³, $\epsilon = 4,8$ ккал/моль

На рис. 1 кривая 1 изображает коэффициент поглощения γ (дб/км) мономерами водяного пара атмосферы при температуре 293° К, давлении 760 мм рт. ст. и абсолютной влажности $\rho = 7,5$ г/м³. Расчет выполнялся по формуле (15) работы (2). Полуширины спектральных линий мономера $5_{-1}-6_{-3}$ ($\lambda_{ij} = 1,35$ см), 2_2-3_{-2} ($\lambda_{ij} = 1,63$ мм), 4_0-5_{-4} ($\lambda_{ij} = 0,92$ мм), 3_1-4_{-3} ($\lambda_{ij} = 0,789$ мм), $1_{-1}-1_1$ ($\lambda_{ij} = 0,538$ мм) согласно эксперименту (см. обзор (2)) были приняты равными соответственно $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,084; 0,107; 0,106; 0,106; 0,118$ см⁻¹; а полуширины других линий моно-

мера H_2O увеличины в 1,2 раза по сравнению с расчетом Бенедикта и Каплана (4).

Кривые 2, 3 и 4 рис. 1 представляют коэффициент поглощения $\gamma_{\text{дим}}$ (дб/км) димерами водяного пара при $T = 293^\circ \text{K}$ и концентрации димеров $\rho_{\text{дим}} = 0,0122 \text{ г/м}^3$, отвечающей, согласно формуле (2) работы (1), температуре 293° , энергии связи димера $\epsilon = 4,8 \text{ ккал/моль}$ *, абсолютной влажности $\rho = 7,5 \text{ г/м}^3$ при одинаковых полуширинах всех спектральных линий димера, равных $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,4; 0,8; 1,6 \text{ см}^{-1}$. Расчет выполнялся по формуле (1) работы (1) совершенно так же, как и для полуширин $(\Delta\nu/c)^0 = 0,02; 0,2 \text{ см}^{-1}$ (1); он описывает вращательный спектр димера (1).

Реальные значения полуширин $(\Delta\nu/c)_{ij}^0$ спектральных линий димера в воздухе в настоящее время неизвестны. Однако из-за больших размеров димера по сравнению с мономером, полуширины спектральных линий димера должны превышать полуширины спектральных линий мономера. Значения последних при атмосферных условиях на уровне моря составляют около $0,1 \text{ см}^{-1}$. В связи с тем, что линейные размеры молекулы димера приблизительно в 2 раза больше размеров мономера, следует ожидать, что газокинетическое эффективное сечение соударений димера в ~ 4 раза больше, чем для мономера. Учитывая же большую (по сравнению с мономером) близость его вращательных энергетических уровней, обусловленную его большими моментами инерции и внутренним вращением, можно полагать, что оптическое эффективное сечение соударений димера превышает таковое для мономера не в 4, а в большее число раз. Мы склонны думать, что при атмосферных условиях на уровне моря полуширины спектральных линий димера будут порядка $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 \approx 0,8 \text{ см}^{-1}$.

К счастью, отсутствие точных данных о полуширинах спектральных линий димера при атмосферных условиях на уровне моря мало влияет на расчетную величину обусловленного им коэффициента поглощения $\gamma_{\text{дим}}$. Поскольку интенсивности спектральных линий P - и R -ветвей димера (по крайней мере на длинах волн $\lambda < 2 \text{ мм}$) весьма плавно меняются с частотой, а расстояние между ними (при одинаковом значении колебательного квантового числа ν) составляет $0,46 \text{ см}^{-1}$ (6), т. е. порядка (и меньше) указанных сейчас полуширин линий димера $(\Delta\nu/c)_{ij}^0$, то при атмосферных условиях на уровне моря спектральные линии замазываются, так что (по крайней мере на длинах волн $\lambda < 2 \text{ мм}$ и вне максимумов Q -ветви, центрированных к $\lambda^{-1} = 7,07$ и $21,21 \text{ см}^{-1}$) коэффициент поглощения димеров оказывается практически не зависящим от полуширин $(\Delta\nu/c)_{ij}^0$. Расчет подтверждает эти соображения (см. рис. 1).

О том, что значение полуширины $0,8 \text{ см}^{-1}$ при атмосферных условиях на уровне моря предпочтительнее значения $0,4 \text{ см}^{-1}$, свидетельствует, помимо приведенных выше аргументов, то обстоятельство, что при $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 \leq 0,4 \text{ см}^{-1}$ должен появиться при $\lambda^{-1} \approx 7,07 \text{ см}^{-1}$ заметный пик поглощения, обусловленный Q -ветвью, тогда как при $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 \geq 0,8$ он расплывается (см. рис. 1); измерения же работы (7), а также измерения В. Я. Рядова и Н. И. Фурашова (8) такого пика не обнаруживают.

Из рис. 1 видно, что на волнах длиннее 1 мм димеры в окнах прозрачности мономеров вносят в поглощение примерно такой же вклад, как и последние (сказанное в особенности относится к летним условиям, когда $\rho \approx 15 \text{ г/м}^3$, так что $\gamma_{\text{дим}}$ увеличивается в 4, а $\gamma_{\text{мон}}$ только в 2 раза по сравнению с величинами, изображенными на рис. 1). Вклад димеров продолжает оставаться сравнимым с вкладом мономеров и на более коротких волнах, вплоть до $\lambda \approx 0,7 \text{ мм}$. На волнах короче $0,7 \text{ мм}$ вращательный

* Энергия связи берется равной $\epsilon = 4,8 \text{ ккал/моль}$ для лучшего согласования с данными эксперимента (см. ниже); в работах (5, 6) энергия связи димера полагалась равной $\epsilon = 5,2 \text{ ккал/моль}$, что давало большую концентрацию димеров $\rho_{\text{дим}} = 0,022 \text{ г/м}^3$.

спектр поглощения димеров, как видно из рис. 1, играет уже незначительную роль.

Расчеты коэффициента поглощения димеров, выполненные при $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,8 \text{ см}^{-1}$ в интервале температур 293—233° К, показали, что при фиксированной концентрации димеров температурная зависимость коэффициента поглощения может быть аппроксимирована в указанном интервале выражением

$$\gamma_{\text{дйм}} = C e^{164/T - \alpha(\lambda)} \quad (1)$$

(появление множителя $\exp(164/T)$ обусловлено внутренним вращением димера). Зависящий от длины волны показатель степени $\alpha(\lambda)$ приведен в табл. 1 (указанный в ней разброс показателя $\alpha(\lambda)$ определяет пределы его значений в интервале температур 293—233° К).

Таблица 1

$\lambda^{-1}, \text{см}^{-1}$	0,5	1	2,5	5	6,75
$\alpha(\lambda)$	$2,815 \pm 0,004$	$2,778 \pm 0,006$	$2,64 \pm 0,01$	$2,47 \pm 0,01$	$2,28 \pm 0,$
$\lambda^{-1}, \text{см}^{-1}$	10	15	20	25	30
$\alpha(\lambda)$	$2,26 \pm 0,03$	$1,66 \pm 0,06$	$1,13 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,1$

С учетом температурной зависимости концентрации димеров (см. формулу (2) работы (1)) и температурной зависимости коэффициента поглощения димеров при фиксированной концентрации последних (см. формулу (1) и табл. 1) полный коэффициент поглощения водяного пара атмосферы $\gamma_{\text{вод. пара}}$ может быть представлен приближенной формулой

$$\gamma_{\text{вод. пара}} \left[\frac{\text{дб}}{\text{км}} \right] = \gamma_{\text{мон}}(\lambda) \frac{\rho}{7,5} \left(\frac{T}{293} \right)^{-3/2} \frac{p}{760} + \gamma_{\text{дйм}}(\lambda) \left(\frac{\rho}{7,5} \right)^2 \left(\frac{T}{293} \right)^{-2(\lambda) - 8,9} e^{572,9(\epsilon/T - 4,8/293)} \quad (2)$$

где первый член описывает поглощение мономеров, а второй — поглощение димеров водяного пара. Коэффициенты $\gamma_{\text{мон}}(\lambda)$ и $\gamma_{\text{дйм}}(\lambda)$ от влажности воздуха ρ , температуры T и давления p не зависят и определяются соответственно кривыми 2 и 3 (при $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,8 \text{ см}^{-1}$) рис. 1. При энергии связи димера $\epsilon = 4,8 \text{ ккал/моль}$ в интервале температур 313 ÷ 233° К с ошибкой менее 8% и в интервале температур 300—243° К с ошибкой менее 3% второй (димерный) член формулы (2) может быть аппроксимирован степенной функцией. Тогда (2) примет вид

$$\text{одипара} \left[\frac{\text{дб}}{\text{км}} \right] = \gamma_{\text{мон}}(\lambda) \frac{\rho}{7,5} \left(\frac{T}{293} \right)^{-3/2} \frac{p}{760} + \gamma_{\text{дйм}}(\lambda) \left(\frac{\rho}{7,5} \right)^2 \left(\frac{T}{293} \right)^{-2(\lambda) - 8,9} \quad (3)$$

Условия применимости формул (2), (3):

1. Длина волны λ заключена в пределах $0,3 \text{ мм} < \lambda < 2 \text{ мм}$ и не приходится на резонансы мономеров и пика Q -ветви, $\lambda^{-1} \approx 7,07; 21,21 \text{ см}^{-1}$ (при $\lambda > 2 \text{ мм}$ и $\lambda^{-1} \approx 7,07; 21,21 \text{ см}^{-1}$ согласно рис. 1 атмосферное поглощение димеров начинает заметно зависеть от полуширин спектральных линий, а значит и от давления p).

2. Влажность ρ не слишком велика ($\rho < 15 \text{ г/м}^3$, так что можно не учитывать увеличение полуширин спектральных линий мономеров из-за роли соударений $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$).

3. Температура заключена в пределах $233^\circ < T < 300^\circ$.

4. Давление p не слишком мало (при $p \lesssim 1/4 \cdot 760 \text{ мм рт. ст.}$ наступает разрешение спектра димеров водяного пара, см. рис. 1 работы (1), кривую поглощения $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,2 \text{ см}^{-1}$).

Проведенная В. Я. Рядовым и Н. И. Фурашовым (8) обработка по формуле (3) результатов измерений коэффициента поглощения воздуха методом изменяющейся влажности на волнах 0,73; 0,87; 1,4 мм показала, что на этих волнах, если мономерное поглощение считать равным теоретиче-

скому с полуширинами спектральных линий, на 20% превышающими значения Бенедикта и Каплана ⁽⁴⁾ (см. первый член формулы (3) и кривую 1 (рис. 1), то величина димерного поглощения получается в $1,3 \div 2$ раза меньше теоретической величины (при концентрации димеров, отвечающей энергии связи $\epsilon = 4,8$ ккал/моль). Однако, как сообщили нам В. Я. Рядов и Н. И. Фурашов, в последнее время они пришли к значению полуширины наиболее сильной из измеренных ими спектральных линий $1_{-1}-1_1$ (0,538 мм), близкому теоретическому ⁽⁴⁾, так что, по-видимому, увеличение полуширин более коротковолновых линий (как то в порядке экстраполяции делалось нами) становится в настоящее время неоправданным. В таком случае мономерное поглощение в «окнах» уменьшится на $\sim 15\%$ в сравнении с изображенным на верхнем графике рис. 1, вследствие чего «экспериментальное» димерное поглощение увеличится в $1,5 \div 2$ раза и на волнах 0,73; 0,87; 1,4 мм будет близко теоретическому (при концентрации димеров, отвечающей энергии связи $\epsilon = 4,8$ ккал/моль). На волнах же ~ 1 см обработка ⁽⁸⁾ результатов измерений ⁽¹⁰⁾ дает величину димерного поглощения в ~ 2 раза больше теоретической величины (при $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 0,8$ см⁻¹). Заметим, что если принять полуширины спектральных линий димера равными $(\Delta\nu/c)_{ij}^0 = 1,6$ см⁻¹, то при $\epsilon = 4,8$ ккал/моль можно достигнуть согласия между теоретическими и экспериментальными значениями коэффициента поглощения димеров во всем рассматриваемом диапазоне.

В заключение заметим, что по сравнению с ⁽⁶⁾ величина димерного поглощения атмосферы уменьшилась теперь в 4 раза (в 2,1 раза из-за учета ангармоничности внутреннего вращения и в 2 раза из-за уменьшения концентрации димеров вследствие уменьшения энергии связи димера от 5,2 до 4,8 ккал/моль).

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, 194, № 2 (1970). ² С. А. Жевакин, А. П. Наумов, Изв. высш. учебн. завед. Радиофизика, 6, 674 (1963). ³ С. А. Жевакин, А. П. Наумов, Там же, 10, 1213 (1967). ⁴ W. S. Benedict, L. D. Kaplan, J. Chem. Phys., 30, 388 (1959). ⁵ А. А. Викторова, С. А. Жевакин, ДАН, 171, 833 (1966). ⁶ А. А. Викторова, С. А. Жевакин, ДАН, 171, 1061 (1966). ⁷ Ю. А. Дрягин, А. Г. Кислякова и др., Изв. высш. учебн. завед. Радиофизика, 9, 1078 (1966). ⁸ В. Я. Рядов, Н. И. Фурашов, IX Всесоюз. конф. по распространению радиоволн 23-28 VI 1969 г., Авторефераты докладов, ч. II, Харьков, 1969, стр. 130. ⁹ В. Я. Рядов, Н. И. Фурашов, Изв. высш. учебн. завед. Радиофизика, 11, 1138 (1968). ¹⁰ J. E. Becker, S. H. Autler, Phys. Rev., 70, 300 (1946).