УДК 539.194

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ ЧИСТО ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВОДЯНОГО ПАРА

О. К. Войцеховская, И. И. Ипполитов и *Ю. С. Макушкин*

В работе предлагается формула для F-фактора линий чисто вращательного спектра молекул типа асимметричного волчка, полученная в первом порядке теории возмущений. Показано, что вклад в F-фактор обусловлен центробежным искажением, кориолисовым взаимодействием и отклонением главных осей инерции от осей системы координат. Получены квантовомеханические выражения для параметров F-фактора. Проводится сравнение интенсивностей, рассчитанных по модели жесткого волчка с интенсивностями, рассчитанными с учетом внутримолекулярных взаимодействий и с экспериментом. Отмечается хорошее согласие с экспериментом интенсивностей, рассчитанных по предложенному методу.

Теоретические расчеты коэффициента поглощения водяного пара в районе, занимаемом вращательным спектром, проводились неоднократно [1-5]. Неудовлетворительное согласие с экспериментом объяснялось отсутствием достаточно хорошего контура крыла спектральной линии, отвечающего специфике вращательного спектра, и наличием димерного поглощения, в то время как влияние внутримолекулярных взаимодействий на интенсивность спектральных линий не принималось во внимание.

Не затрагивая вопрос о роли поглощения димерами воды, представим здесь некоторые результаты анализа влияния колебательно-вращательного взаимодействия на интенсивность вращательных линий водяного пара. Это важно как для точности оценок потерь на поглощение излучения в атмосфере, так и для самой проблемы димеров, так как только при учете всех сколько-нибудь значительных эффектов в спектрах молекул можно сделать правильный вывод о роли димеров водяного пара в поглощении излучения в микроволновом диапазоне спектра.

Основные расчеты интенсивностей вращательных линий водяного пара проводятся в приближении жесткого волчка. С развитием экспериментальной техники требования, предъявляемые к точности расчета интенсивностей спектральных линий, возросли и возникает необходимость учета внутримолекулярных взаимодействий. Ниже предлагается формула для вращательного F-фактора — поправки интенсивности жесткого волчка, обусловленной такими внутримолекулярными эффектами, как отклонение главных осей инерции от осей движущейся системы координат при колебаниях ядер, кориолисово взаимодействие и центробежное искажение.

Запишем колебательно-вращательное уравнение Шредингера в виде [6]

$$\left(H_V + H_R^{[v]} + H_{RV} - H_R^{[v]}\right)\psi = E\psi, \tag{1}$$

где H_V — гамильтониан ангармонических колебаний ядер, $H_R^{[v]}$ — гамильтониан эффективного нежесткого волчка, записанный по формулам теории возмущений.

$$H_{RV} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\beta}\mathscr{P}_\alpha\mathscr{P}_\beta - \frac{1}{2}g_z\mathscr{P}_z, \tag{2}$$

$\mu_{\alpha\beta}$ — компонента обратного тензора инерции

$$\alpha,\ \beta = x,\ y,\ z,$$

$$q_z = \mu_{zz}p_z + p_z\mu_{zz},$$

$p_z = \sum\limits_{ik} \zeta^z_{ik} q_i p_k$, z — компонента колебательного углового момента, ζ^z_{ik} — постоянные Кориолиса, $\mathcal{P}_\alpha$ — компонента полного углового момента, q_i — нормальные координаты, p_k — сопряженные импульсы.

Решая уравнение (1) в первом порядке теории возмущений, используем в качестве возмущающего оператора разность $W = H_{RV} - H_R^{[v]}$. Тогда нормированные полные колебательно-вращательные функции этого уравнения для нижнего и верхнего состояний запишутся в виде

$$\psi_{vj\tau} = \psi^{(0)}_{vj\tau} + \sum_{v''j''\tau''} \frac{\langle v''j''\tau'' \mid W \mid vj\tau\rangle}{E_v - E_{v''}}\, \psi^{(0)}_{v''j''\tau''},$$

$$\psi_{vj'\tau'} = \psi^{(0)}_{vj'\tau'} + \sum_{v''j''\tau''} \frac{\langle v''j''\tau'' \mid W \mid vj'\tau'\rangle}{E_v - E_{v''}}\, \psi^{(0)}_{v''j''\tau''}. \tag{3}$$

Матричный элемент z-компоненты электрического дипольного момента имеет вид

$$\langle vj'\tau' \mid M_z \mid vj\tau\rangle = \langle vj'\tau' \mid M_z \mid vj\tau\rangle_0 + \sum_{v''j''\tau''} \frac{\langle v''j''\tau'' \mid H_{RV} \mid vj\tau\rangle}{E_v - E_{v''}} \langle vj'\tau' \mid M_z \mid v''j''\tau''\rangle +$$
$$+ \sum_{v''j''\tau''} \frac{\langle vj'\tau' \mid M_{RV} \mid v''j''\tau''\rangle}{E_v - E_{v''}} \langle v''j''\tau'' \mid M_z \mid vj\tau\rangle. \tag{4}$$

Приведем сводку известных квантово-механических соотношений, которые были использованы при преобразованиях выражения (4) [7, 8]

$$M_z = \frac{1}{2}\left[D^1_{0-1}M_- - D^1_{01}M_+\right], \tag{5}$$

$$M_\pm = \mu_x + i\mu_y, \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{P}_\beta \Phi(\alpha\gamma) - \Phi(\alpha\gamma)\mathcal{P}_\beta &= -i\hbar\Phi(\alpha\delta) \\ \mathcal{P}_\gamma \Phi(\alpha\beta) - \Phi(\alpha\beta)\mathcal{P}_\gamma &= i\hbar\Phi(\alpha\delta) \\ \mathcal{P}_\beta \Phi(\alpha\beta) - \Phi(\alpha\beta)\mathcal{P}_\beta &= 0 \end{aligned}\right\} (\beta\gamma\delta). \tag{7}$$

Так как $v = v' = 000$ — состояния четные, то справедливы соотношения

$$\langle v'' \mid M \pm \mid v\rangle = \pm i \langle v'' \mid \mu_y \mid v\rangle, \tag{8}$$

$$\langle v'' \mid \mu_{\alpha\beta} \mid v\rangle = \delta_{\alpha\beta} \langle v'' \mid \mu_{\alpha\alpha} \mid v\rangle. \tag{9}$$

Кроме того,

$$\left.\begin{aligned} \Phi(z_x) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(D^1_{0-1} - D^1_{01}\right), \\ \Phi(z_y) &= -\frac{i}{\sqrt{2}}\left(D^1_{0-1} + D^1_{01}\right), \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

где D^1_{01}, D^1_{0-1} — обобщенные сферические функции, μ_x, μ_y — проекции электрического дипольного момента молекулы на оси x, y, фиксированной в молекуле системы координат, $\Phi(\alpha\gamma)$ — направляющие косинусы. Воспользовавшись соотношениями (5), (6), (8), (9), перепишем выражение (4)

$$\langle vj'\tau' \mid M_z \mid vj\tau\rangle = \langle vj'\tau' \mid M_z \mid vj\tau\rangle_0 + \frac{1}{2}\Bigg\{\sum_\alpha t_{\alpha y} \langle j'\tau' \mid \Phi(z_y)\mathcal{P}^2_\alpha + \mathcal{P}^2_\alpha \Phi(z_y) \mid j\tau\rangle +$$
$$+ t_{xyx} \langle j'\tau' \mid \Phi(z_x)(\mathcal{P}_x\mathcal{P}_y + \mathcal{P}_y\mathcal{P}_x) + (\mathcal{P}_y\mathcal{P}_x + \mathcal{P}_x\mathcal{P}_y)\Phi(z_x) \mid j\tau\rangle +$$
$$+ t_{xz} \langle i'\tau' \mid \mathcal{P}_z\Phi(z_x) - \Phi(z_x)\mathcal{P}_z \mid j\tau\rangle\Bigg\}. \tag{11}$$

Введены следующие обозначения:

$$\left.\begin{aligned} t_{\alpha y} &= \sum_{v''} \frac{\langle v \mid \mu_y \mid v''\rangle \langle v'' \mid \mu_{\alpha\alpha} \mid v\rangle}{E_v - E_{v''}}, \\ t_{xyx} &= \sum_{v''} \frac{\langle v \mid \mu_x \mid v''\rangle \langle v'' \mid \mu_{xy} \mid v\rangle}{E_v - E_{v''}}, \\ t_{xz} &= \sum_{v''} \frac{\langle v \mid \mu_x \mid v''\rangle \langle v'' \mid g_z \mid v\rangle}{E_v - E_{v''}}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Очевидно, что первый член в фигурных скобках (11) обусловлен влиянием центробежного искажения, второй — отклонением главных осей системы координат, третий — кориолисовым взаимодействием.

Для вычисления интегралов по вращательным переменным воспользуемся коммутационными соотношениями между проекциями углового момента P_α и направляющими косинусами (7). Записывая собственные функции жесткого асимметричного волчка в виде

$$\psi^{[v]}_{j\tau m} = \sum_{k=-j}^{j} g^{[v]}_{k\tau}(j) \left[\frac{2j+1}{8\pi^2}\right]^{1/2} D^{j}_{mk}, \tag{13}$$

третье слагаемое фигурных скобок (11) представим таким образом:

$$t_{xz}\alpha(m)\, S,$$

где

$$\left.\begin{aligned} \alpha(m) &= \left[\frac{2j+1}{2j'+1}\right]^{1/2} (1j0m \mid j'm'), \\ S &= \sum_{kk'} g^{[v]}_{k\tau}(j)\, g^{[v]}_{k'\tau'}(j') \left[(1j-1k \mid j'k') + (1j1k \mid j'k')\right]. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Аналогично преобразуются первое и второе слагаемые фигурных скобок (11), и матричный элемент z-компоненты дипольного момента принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle vj'\tau' \mid M_z \mid vj\tau\rangle = &-\frac{i}{\sqrt{2}} \langle v \mid \mu_y \mid v\rangle \alpha(m)\, S \left\{1 + i\hbar \frac{t_{xz}}{\langle v \mid \mu_y \mid v\rangle} - \right. \\ &- \frac{\hbar^2}{2} \frac{t_{xyx}}{\langle v \mid \mu_y \mid v\rangle} \frac{S(-a,\ 1,\ -c,\ 1)}{S} - \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}} \frac{t_{xyx}}{\langle v \mid \mu_y \mid v\rangle} \frac{S'}{S} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{t_{xyx}}{\langle v \mid \mu_y \mid v\rangle} + \\ &+ \frac{\hbar^2}{4} \frac{t_{xy}}{\langle v \mid \mu_y \mid v\rangle} \frac{S(a,\ b,\ c)}{S} + \frac{\hbar^2}{\sqrt{2}} \frac{t_{xy}}{\langle v \mid \mu_y \mid v\rangle} \frac{S'}{S} + \frac{\hbar^2 t_{xy}}{2\langle v \mid \mu_y \mid v\rangle} + \\ &+ \frac{\hbar^2}{4} \frac{t_{yy}}{\langle v \mid \mu_y \mid v\rangle} \frac{S(-a,\ b,\ c)}{S} + \frac{\hbar^2 t_{zy}}{\langle v \mid \mu_y \mid v\rangle} \frac{S(k^2)}{S} - \frac{\hbar^2 t_{zy}}{\langle v \mid \mu_y \mid v'\rangle} \frac{S(k)}{S} + \\ &\left. + \frac{\hbar^2}{2} \frac{t_{zy}}{\langle v \mid \mu_y \mid v\rangle}\right\}. \end{aligned} \tag{15}$$

Соответствующие обозначения приводятся в Приложении.

Окончательно приводя к виду, удобному для вычислений, запишем формулу вращательного F-фактора

$$F_{VR} = (1 + \alpha_1 + \alpha_x c_{px} + \alpha_y c_{py} + \alpha_z c_{pz} + \alpha_{xy} c_{pxy})^2.$$

Для R ветви

$$\left.\begin{aligned} c_{px} &= 3f + 2(j+1) - \frac{S(k^2)}{S} + (2j+3)\frac{S(k)}{S} + \frac{S(k \pm 3)}{S}, \\ c_{py} &= f + 2j - \frac{3S(k^2)}{S} - (2j-1)\frac{S(k)}{S} - \frac{S(k \pm 3)}{S}, \\ c_{pz} &= \frac{S(k^2)}{S} + \frac{S(k)}{S} + \frac{1}{2}; \\ c_{pxy} &= -f - 1 - \frac{S(k^2)}{S} - (2j+1)\frac{S(k)}{S} + \frac{S(k \pm 3)}{S}, \quad f = j(j+1). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Коэффициенты S, $S(k)$, $S(k^2)$, $S(k \pm 3)$ помещены в Приложении. Параметры c_{px}, c_{py}, c_{pz}, c_{pxy} являются вращательными параметрами и могут рассчитываться на ЭЦВМ с высокой точностью. Колебательные параметры записываются в виде

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_1 = -\frac{i\hbar t_{xz}}{2\langle v|\mu_y|v\rangle}, \quad \alpha_x = \frac{\hbar^2}{4}\frac{t_{xy}}{\langle v|\mu_y|v\rangle}, \\ &\alpha_y = \frac{\hbar^2}{4}\frac{t_{yy}}{\langle v|\mu_y|v\rangle}, \quad \alpha_z = \frac{\hbar^2}{4}\frac{t_{zy}}{\langle v|\mu_y|v\rangle}, \\ &\alpha_{xy} = \frac{\hbar^2 t_{xyx}}{2\langle v|\mu_y|v\rangle}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Для их определения существуют два пути. Первый заключается в непосредственном расчете по имеющимся данным об электрооптических параметрах, постоянных Кориолиса и т. д. Но точность в определении этих констант невелика, некоторые данные вообще отсутствуют. При попытке найти колебательные параметры F-фактора прямым расчетом следует иметь в виду, что входящие в формулы (17) величины, такие как μ_y, μ_{xy} и т. д., представляют собой разложения по степеням нормальных координат. Эти разложения входят в интегралы вместе с ангармоническими волновыми функциями, которые нужно отыскивать по теории возмущений. Поэтому необходимо выделить в (17) члены, дающие главный вклад, и затем проводить численные оценки. Для этой цели мы воспользуемся оценками, подобными тем, которые проводил Ельяшевич [11] при рассмотрении вклада различных членов в операторе колебательно-вращательной энергии. Вводится параметр малости λ такой, что для малых j отклонение вращательной энергии к колебательной $\sim\lambda^2$.

Сохраняя в (17) лишь члены до λ^2 включительно, получим

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_1 = -\frac{\hbar^2}{4\mu_0}\left(\frac{\mu^0_{zz}\mu^{(13)}_x\zeta^z_{13}}{\omega_1\omega_3}\frac{\omega_3-\omega_1}{\omega_1+\omega_3} + \frac{\mu^0_{zz}\mu^{(23)}_x\zeta^z_{23}}{\omega_2\omega_3}\frac{\omega_3-\omega_2}{\omega_3+\omega_2}\right). \\ &\alpha_{xy} = \frac{\hbar^2}{4\mu_0}\frac{\mu^{(3)}_{xy}\mu^{(3)}_x}{\omega_3^2}, \\ &\alpha_x = \frac{\hbar^2}{8\mu_0}\left(\frac{\mu^{(1)}_y\mu^{(1)}_{xx}}{\omega_1^2} + \frac{\mu^{(2)}_y\mu^{(2)}_{xx}}{\omega_2^2}\right), \\ &\alpha_y = \frac{\hbar^2}{2\mu_0}\left(\frac{\mu^{(1)}_y\mu^{(1)}_{yy}}{\omega_1^2} - \frac{\mu^{(2)}_y\mu^{(2)}_{yy}}{\omega_2^2}\right), \\ &\alpha_z = \frac{\hbar^2}{2\mu_0}\left(\frac{\mu^{(1)}_y\mu^{(1)}_{zz}}{\omega_1^2} - \frac{\mu^{(2)}_y\mu^{(2)}_{zz}}{\omega_2^2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Параметры F-фактора, рассчитанные по принятым в литературе молекулярным постоянным, равны [10]

$$\alpha_1 = 0.1415 \cdot 10^{-4}, \quad \alpha_x = 1.2907 \cdot 10^{-4},$$
$$\alpha_y = -0.304 \cdot 10^{-4}, \quad \alpha_z = 0.106 \cdot 10^{-4},$$
$$\alpha_{xy} = -0.1718 \cdot 10^{-4}.$$

Значения интенсивностей спектральных линий, рассчитанных с этими параметрами, приведены в таблице в пятой колонке. Из этой таблицы можно заключить, что прямой расчет F-фактора приводит к хорошему качественному согласию вычисленных и экспериментальных интенсивностей (исключение составляет лишь переход 8_{-7}—9_{-1}). Однако имеющиеся расхождения свидетельствуют о необходимости уточнения используемых в расчете молекулярных параметров и учета членов, опущенных при оценке α_1, α_x, α_y, α_z, α_{xy}.

Другой способ основан на определении колебательных параметров F-фактора из имеющихся экспериментальных данных по интенсивностям линий вращательного спектра. Этот метод требует большого экспериментального материала и высокой точности измерения интенсивностей. Зна-

Интенсивности линии вращательного спектра H_2O
($T = 300°$ K)

ν, см$^{-1}$	$j''\tau'' - j'\tau'$	S_1	S_2	S_3	S_4
1	2	3	4	5	6
536.25	$5_1 - 6_5$	40.65	57.61	36.73	49.17
541.10	$5_0 - 6_6$	13.56	14.64	12.26	16.56
544.26	$7_{-6} - 8_0$	62.60	61.08	52.74	63.91
546.31	$7_{-4} - 8_2$	86.99	84.97	76.72	93.74
547.67	$10_{-6} - 11_{-2}$	50.00	46.64	53.49	15.23
554.66	$6_0 - 7_4$	40.51	41.224	40.52	31.59
567.22	$6_{-1} - 7_5$	77.16	80.79	71.58	95.57
569.27	$7_{-1} - 8_3$	90.81	90.40	87.02	109.88
584.73	$11_{-7} - 12_{-3}$	51.73	64.16	59.80	57.26
594.94	$7_{-2} - 8_4$	27.74	29.05	26.673	35.23
600.11	$11_{-9} - 12_{-5}$	75.62	74.05	81.25	90.01
604.45	$10_{-4} - 11_0$	11.72	10.75	13.37	15.23
616.07	$8_{-7} - 9_{-1}$	49.33	48.58	84.90	66.12
620.59	$11_{-5} - 12_{-1}$	18.00	16.94	21.15	23.101
644.35	$9_{-6} - 10_0$	18.06	17.58	17.84	22.92

Примечание. S_1 — интенсивности, рассчитанные с полуэмпирическим фактором; S_2 — данные эксперимента [9]; S_3 — интенсивности, рассчитанные с теоретическим F-фактором; S_4 — интенсивности, рассчитанные по модели жесткого волчка.

чения параметров F-фактора, полученные методом наименьших квадратов, следующие:

$$\alpha_1 = 0.2066,\ \alpha_x = -0.0011896,\ \alpha_y = -0.000534,\ \alpha_z = -0.0017857,\ \alpha_{xy} = -0.00252.$$

Интенсивности, рассчитанные с этими параметрами, приведены в третьей колонке таблицы.

Очевидно, что пока более перспективным является последний способ. Усредненное по числу линий относительное отклонение от эксперимента для этого случая составляет 5%, в то время как теоретический фактор вносит в интенсивность погрешность около 13%.

Интенсивности, рассчитанные по модели жесткого волчка, имеют среднее отклонение от эксперимента порядка 20%.

Расчет вращательного спектра с F-фактором, учитывающим нежесткость молекулы, поможет решению вопроса о форме крыльев спектральных линий и роли димерного поглощения в окнах прозрачности в микроволновой области спектра.

ПРИЛОЖЕНИЕ

$$a = \sqrt{(j-k-1)(j-k)(j+k+1)(j+k+2)};$$

$$b = 2j(j+1) - 2k^2;\quad c = \sqrt{(j+k-1)(j+k)(j-k+1)(j-k+2)};$$

$$S(-a,\ 1,\ -c,\ -1) = \sum_{kk'} g_{k\tau} g_{k'\tau'} [-a\{(1j1k+2\,|\,j'k') - (1j-1k+2\,|\,j'k')\} -$$
$$- c\{(1j-1k-2\,|\,j'k') - (1j1k-2\,|\,j'k')\}];$$

$$S(a,\ b,\ c) = \sum_{kk'} g_{k\tau} g_{k'\tau'} \{a[(1j1k+2\,|\,j'k') + (1j-1k+2\,|\,j'k')] +$$
$$+ b[(1j1k\,|\,j'k') + (1j-1k\,|\,j'k')] + c[(1j1k-2\,|\,j'k') + (1j-1k-2\,|\,j'k')];$$

$$S(-a,\ b,\ -c) = \sum_{kk'} g_{k\tau} g_{k'\tau'} \{-a[(1j1k+2\,|\,j'k') + (1j-1k+2\,|\,j'k')] +$$
$$+ b[(1j1k\,|\,j'k') + (1j-1k\,|\,j'k')] - c[(1j1k-2\,|\,j'k') + (1j-1k-2\,|\,j'k')];$$

$$S' = \sqrt{2}\,[S(k) - m \cdot S],\ \text{где}\ m = \begin{cases} j+1 & P\text{-ветвь} \\ 0 & Q\text{-ветвь}; \\ j & R\text{-ветвь} \end{cases}$$

$$S(k^\alpha)=\sum_{kk'} k^\alpha g_{k\tau} g_{k'\tau'}\,[(1j-1k\,|\,j'k')+(1j1k\,|\,j'k')],\quad \alpha=0,\ 1,\ 2.$$

$$S(k\pm 3)=[(f-k(k+1))(f-(k+1)(k+2))]^{1/2}(1j1k+2\,|\,j'k')+$$
$$+[(f-k(k-1))(f-(k-1)(k-2))]^{1/2}(1j-1k-2\,|\,j'k'),\quad f=j(j+1).$$

Литература

[1] С. А. Жевакин, А. П. Наумов. Изв. вузов, радиофизика, *6*, 674, 1963; *8*, 1100, 1965; *9*, 433, 1966; *10*, 1213, 1967.
[2] А. А. Викторова, С. А. Жевакин. ДАН СССР, *171*, 833, 1966.
[3] А. П. Наумов. Физика атмосферы и океана, *4*, 170, 1968.
[4] С. А. Жевакин, А. П. Наумов. Геомагнетизм и аэрономия, *3*, 666, 1963.
[5] С. А. Жевакин, А. П. Наумов. Радиотехника и электроника, *9*, 1327, 1964; *13*, 1092, 1968.
[6] В. Е. Зуев, И. И. Ипполитов, Ю. С. Макушкин, А. А. Орлов, В. В. Фомин. Опт. и спектр., *25*, 36, 1968.
[7] И. И. Ипполитов, Ю. С. Макушкин. Изв. вузов, физика, № 3, 101, 1970.
[8] И. И. Ипполитов, Ю. С. Макушкин. Изв. вузов, физика, № 10, 19, 1970.
[9] H. Sakai, J. R. Lzatt, W. S. Benedict. J. Opt. Soc. Am., *59*, 19, 1969.
[10] Г. А. Хачкурузов. Тр. ГИПХ, *46*, 66, 1960.
[11] М. А. Ельяшевич. Тр. ГОИ, *12*, вып. 106, 1938.

Поступило в Редакцию 19 мая 1971 г.