

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Е. Зуев, И. И. Ипполитов, Ю. С. Макушкин,
А. А. Орлов, В. В. Фомин, Исследование тон-
кой структуры колебательно-вращательного спек-
тра водяного пара,
Докл. АН СССР, 1968, том 179, номер 1, 51–54

<https://www.mathnet.ru/dan33708>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.91

18 мая 2025 г., 01:46:09



В. Е. ЗУЕВ, И. И. ИПОЛИТОВ, Ю. С. МАКУШКИН,
А. А. ОРЛОВ, В. В. ФОМИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВОДЯНОГО ПАРА

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 3 V 1967)

1. Широкий круг задач атмосферной оптики: метеорологии, астрофизики и оптико-электронной техники требует знания тонкой структуры колебательно-вращательного спектра водяного пара (положения линий, их интенсивностей и полуширин).

Экспериментальное определение этих характеристик в настоящее время для большинства линий невозможно (1). Первая попытка теоретического анализа тонкой структуры полосы $2,7 \mu \text{H}_2\text{O}$ предпринята в работе (2), в которой положения центров линий брались из эксперимента, а при расчете интенсивностей и полуширин взаимодействие колебательных и вращательных термов молекулы учитывалось непоследовательно.

В нашей работе проведено квантовомеханическое исследование тонкой структуры колебательно-вращательного спектра водяного пара с последовательным учетом взаимодействия колебательных и вращательных движений молекулы. При этом и интенсивности, и полуширины, и положения центров линий получаются теоретическим путем, что дает возможность анализа всех линий спектра.

2. Задача о колебательно-вращательных энергетических уровнях молекул типа асимметричного волчка решалась рядом авторов (3-7). В (7) показано, что для достижения точности расчета, удовлетворяющей экспериментальным данным о термах молекулы, при решении уравнения Шрёдингера методом теории возмущений недостаточно первого и второго приближений. Использование же более высоких порядков оказывается затруднительным из-за громоздкости выражения оператора энергии (3-5).

Используемый нами оператор энергии получается следующим образом. Классический колебательно-вращательный гамильтониан многоатомных молекул представляется в виде

$$T(q, p, P) = T'(q, p, P) + Q(q)A(q, p), \quad (1)$$

где q — нормальные координаты; p — обобщенные импульсы, сопряженные q ; P — проекция полного углового момента на оси координат; $A = \left[\sum_{ik} G_{ik}^z q_i p_k \right]^2$. В формуле (1) $T'(q, p, P)$ — главная часть энергии, для которой квантовомеханический оператор сопоставляется однозначно заменой классических величин на соответствующие операторы; $Q(q)$ — некоторая функция нормальных координат. После разложения $Q(q)$ в ряд по нормальным координатам и симметризации произведений $q^n A(q, p)$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) запись оператора не составляет труда. Гамильтониан, полученный таким образом, является приближенным, однако он сохраняет все качественные особенности точного гамильтониана. В нем присутствуют операторы энергии вращения, колебаний и оператор, обусловленный взаимодействием колебаний и вращения, причем первый и третий из перечисленных операторов имеют такой же вид, как и в точном гамильтониане Дарлингса — Деннисона (6). Второй член, хотя и отличается от точного, но это различие имеет место, начиная с членов пятой степени в разложении

потенциальной функции по нормальным координатам. В настоящее время нет сколько-нибудь достоверных значений постоянных ангармоничности пятого порядка, поэтому можно утверждать, что приближенный гамильтониан, полученный таким способом, обеспечивает вполне достаточную для практических расчетов точность.

Уравнение Шрёдингера теперь запишется в виде

$$\left[H_v + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} P_\alpha P_\beta - \frac{1}{2} P_z (\mu_{zz} P_z + P_z \mu_{zz}) \right] \psi = E\psi, \quad (2)$$

где H_v — гамильтониан ангармонических колебания; P_α — проекция углового момента на ось α ($\alpha = x, y, z$); $\mu_{\alpha\beta}$ — некоторая функция нормальных координат (здесь приняты обозначения работы (3)).

В качестве нулевого приближения при решении (2) берем задачу о трехмерном ангармоническом осцилляторе и нежестком асимметричном волчке. Оператор энергии последнего в третьем порядке теории возмущений получается следующим:

$$H_{j\tau}^{[v]} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{xyz} a_{\alpha\alpha} P_\alpha^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^{xyz} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta + \frac{1}{8} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}^{xyz} V_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta P_\epsilon P_\eta \quad (3)$$

Для эффективных вращательных постоянных $a_{\alpha\alpha}$ и постоянных центробежного искажения τ и V нами получены аналитические формулы, позволяющие представить постоянные $a_{\alpha\alpha}$, τ , V в виде многочлена (четвертой степени в случае $a_{\alpha\alpha}$ и второй степени в случае τ и V) по колебательным квантовым числам.

Оператор $H_{j\tau}^{[v]}$ вводится в (2) следующим образом:

$$[H_v + H_{j\tau}^{[v]} + H_{RV} - H_{j\tau}^{[v]}] \psi = E\psi. \quad (4)$$

Здесь через H_{RV} обозначены второе и третье слагаемые в левой части (2).

Решая уравнение (4) по методу возмущений с оператором $H_v + H_{j\tau}^{[v]}$ в качестве оператора нулевого приближения, найдем, что с точностью до членов, опущенных в (3), полная колебательно-вращательная энергия представляется для наиболее интересных для практики уровней в любом порядке теории возмущений в виде $E_{vj\tau} = E_v + E_{j\tau}^{[1]}$, где E_v — полная колебательная энергия с учетом ангармоничности, $E_{j\tau}^{[v]}$ — собственное значение оператора $H_{j\tau}^{[v]}$.

Собственные функции полного колебательно-вращательного гамильтониана находятся из (4) по методу возмущений. Так, в нулевом приближении

$$\psi_{vj\tau} = \psi_v \psi_{j\tau}^{[v]}, \quad (5)$$

где ψ_v — колебательная функция с учетом ангармоничности, нормированная с весовой функцией (4), $\psi_{j\tau}^{[v]}$ — собственная функция нежесткого волчка.

Для расчета центров линий уровни колебательной энергии заимствовались из работы (8). Энергия и волновые функции нежесткого волчка определялись путем диагонализации матрицы оператора в базисе функций симметричного волчка. Для удобства расчетов оператор $H_{j\tau}^{[v]}$ был преобразован. В новом выражении содержался только 21 коэффициент. Их значения определялись из экспериментальных данных по методу наименьших квадратов.

3. При расчете интенсивности линий основную трудность представляет вычисление матричного элемента дипольного момента. Выражение (5) для полной колебательно-вращательной функции позволяет представить мат-

ричный элемент в виде произведений матричных элементов направляющих косинусов на матричные элементы нормальных координат. При этом колебательная функция ψ_v записывается в первом порядке теории возмущений, а функция $\psi_{j\tau}^{[v]}$ представляется в виде ряда по обобщенным сферическим функциям $D_{mk}^j(\alpha, \beta, \gamma)$

$$\psi_{j\tau m}^{[v]} = \sum_k g_k^{[v]}(j\tau) \left(\frac{8\pi^2}{2j+1}\right)^{-1/2} D_{mk}^j(\alpha, \beta, \gamma). \quad (6)$$

Здесь α, β, γ — эйлеровы углы. При расчете коэффициентов $g_k^{[v]}(j\tau)$ учитывается влияние центробежного искажения на их величину. Значения

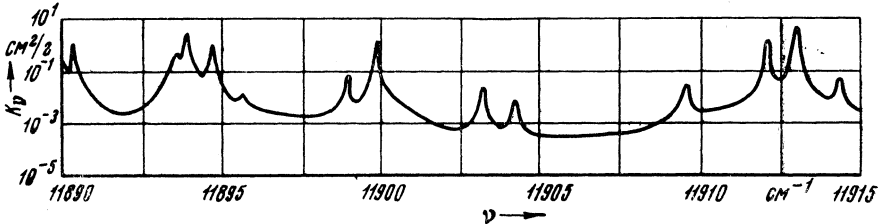


Рис. 1. Спектральный ход коэффициента поглощения водяного пара в участке спектра 11890—11915 см^{-1} для приземного слоя атмосферы

коэффициентов для верхнего и нижнего уровней различны. В работе (2) они взяты одинаковыми. Дипольный момент молекулы в жестко связанной с нею системе отсчета представлялся в виде

$$\mu = \mu^0 = \sum_i \mu^i q_i + \sum_{ik} \mu^{ik} q_i q_k. \quad (7)$$

Коэффициенты μ^i, μ^{ik} определялись из экспериментальных данных об абсолютных интенсивностях колебательно-вращательных полос (2, 9, 10). При этом матричные элементы оператора дипольного момента рассчитывались с учетом весовой функции (4).

4. Выражения (7) и (5) для дипольного момента и полной колебательно-вращательной функции позволили применить к расчету полуширин линий основную схему метода Андерсона (11, 12), видоизменив ее так, что оказалось возможным учесть влияние ангармоничности колебаний и эффекта центробежного искажения.

При расчетах полуширин линий в качестве уширяющего газа рассматривался азот. Имея в виду, что эффективные сечения столкновений молекул воды с молекулами азота и с молекулами кислорода мало отличаются друг от друга (1), можно считать, что результаты расчета характеризуют уширение линий за счет столкновения молекул H_2O с воздухом.

5. Для нахождения положения центров линий, их интенсивностей, полуширин и, на их основе, коэффициентов монохроматического поглощения были составлены программы расчета на ЭЦВМ М-20. С помощью этих программ расчет указанных величин может быть проведен для любого участка колебательно-вращательного спектра водяного пара.

Для ряда узких участков спектра в районах 0,84; 1,06; 1,15 μ по указанным программам проведены расчеты монохроматических коэффициентов поглощения с шагом 0,01—0,005 см^{-1} для нескольких пар значений давления и температуры.

На рис. 1 приводится иллюстрация этих расчетов. Для участка спектра шириной 25 см^{-1} в районе 0,84 μ на графике нанесена спектральная кривая коэффициента поглощения k_ν для стандартных значений давления и температуры у Земли. Из рисунка видно, что коэффициент поглощения в рассматриваемом узком участке спектра изменяется на 4 порядка. Отметим, что при расчете ослабления радиации в атмосфере поглощением в данном участке пренебрегают по сравнению с аэрозольным рассеянием (4). Из рисунка видно, что это пренебрежение оправдано, поскольку для

большей части интервалов спектра $k_\nu < 10^{-2}$ см²/г. Однако в центрах отдельных линий $k_\nu > 1$. Это значит, что при средней влажности поглощение в этих случаях будет существенно больше аэрозольного рассеяния даже в весьма плотных дымках. Сделанные выводы справедливы не только для условий приземного слоя атмосферы, поскольку значения k_ν возрастают с высотой в центрах линий и убывают в крыльях.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность С. Д. Творогову за ценные замечания при обсуждении статьи, М. А. Тынкевичу, Л. П. Жировой, В. П. Садохиной за составление программы.

Сибирский физико-технический институт
им. В. Д. Кузнецова
при Томском государственном университете

Поступило
30 IV 1967

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Зуев, Прозрачность атмосферы для видимых и инфракрасных лучей, М., 1966. ² D. M. Gates, R. F. Calfree et al., Line Parameters and Computed Spectra for Water Vapor Bands at 2.7 μ , Washington, 1964. ³ E. B. Wilson jr., J. B. Howard, J. Chem. Phys., 4, 260 (1936). ⁴ М. А. Ельяшевич, Тр. Гос. опт. инст., 12, в. 106 (1938). ⁵ G. Amat, H. H. Nielsen, J. Chem. Phys., 29, 665 (1958); 36, 1859 (1962). ⁶ B. T. Darling, D. M. Dennison, Phys. Rev., 57, 128 (1940). ⁷ W. S. Benedict, Phys. Rev., 75, 1317A (1949). ⁸ Г. А. Хачкурузов, Тр. Гос. инст. прикл. хим., 42, 51 (1959). ⁹ P. G. Khubchadani, A. Rahman, Ann. Soc. Sci. Bruxelles, ser., 1, 74, 35 (1960). ¹⁰ R. Schwendeman, V. Laurie, Tables of Line Strengths, N. Y., 1958. ¹¹ P. W. Anderson, Phys. Rev., 76, 647 (1949). ¹² C. J. Tsao, B. Curnutte, J. Quant. Spectroscop., Radiate Transfer., 2, 41 (1962).