

双水缔合分子 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ 和它对大气 红外窗区的衰减作用

王明星

(中国科学院大气物理所)

提 要

本文计算了双水缔合分子的一个转动-振动带的吸收线参量,包括线位置、低态能量、转动跃迁强度和吸收线强度,并进而计算了它在 $550-750\text{cm}^{-1}$ 波长范围内吸收系数。最后估计了双水缔合分子对 $8-13\mu$ 大气窗区水汽连续吸收的贡献。

一、引 言

在地球大气的红外强吸收带之间,存在着一些相对透明的所谓“大气窗”,其中 $8-13\mu$ 大气窗对于大气遥测、大气的辐射平衡具有特别重要的意义。准确确定 $8-13\mu$ 范围的大气透过率是一个极为重要的课题。在这一光谱范围中,大气的主要衰减因子有:1. CO_2 9.6μ 和 10.6μ 带的线吸收,2. 水汽的一些弱吸收线的吸收。在整个 $8-13\mu$ 范围有821条不容忽视的水汽吸收线。3. 水汽的连续吸收。4. 大气气溶胶的散射和吸收。5. O_3 9.6μ 带吸收。大量观测事实证明,其中以水汽的连续吸收和大气气溶胶衰减最为重要。

早先,人们普遍认为 $8-13\mu$ 范围水汽的连续吸收是由水汽 v_2 带和纯转动带的强吸收线远翼形成的。但是,根据现有光谱模式的理论计算结果与实验资料存在着量级的差别。长期以来,人们把造成这种差别的原因归结为两个:一是现在通用的几种红外吸收线的线型公式都不能适用于水汽吸收线的远翼;二是双水缔合分子 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的吸收未计入。

最近几年来,大量野外和实验室测量确认,在 $8-13\mu$ 范围水汽连续吸收系数随温度升高而下降^[1,2]。这就是人们经常谈论的“负温度效应”。而在 $3-5\mu$ 范围水汽连续吸收随温度的变化不象在 $8-13\mu$ 范围那样显著^[3]。这两个实验事实是不能用现有的吸收线远翼吸收理论来解释的。1970年英国伦敦大学的 Bignell 首次试图用 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的吸收来解释观测资料以后, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的吸收问题引起了普遍重视。近几年来物理化学领域用量子力学方法和分子轨道理论的计算,以及在微波范围的一些观测事实都证实 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 在大气中是存在的。在1976年举行的一次国际会议上,美国科学家提出,在大气中 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的浓度随温度的变化与 $8-13\mu$ 范围水汽连续吸收随温度的变化一致。为了估计 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 吸收

对大气 8—13 μ 红外窗区水汽连续吸收的影响, 本文简要论述了 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的结构和它的转动、振动运动, 计算了一个转动-振动带的吸收线参量。

应当指出, 由于缺乏准确的 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 带强度资料, 我们这里所提供的线强度的准确度是不大清楚的。虽然用现代量子力学理论也可以计算吸收线强度, 但是要求有极为准确的分子常数。否则, 计算结果同样不准确。所以我们这里所采用的半经验方法也是至今一切计算红外吸收线参量的实际工作都使用的^[5,6,7]。

二、双水缔合分子的结构

双水缔合分子就是由两个水分子组成的分子。仔细考察水汽的高分辨率光谱后发现, 有两个振动带中心稍微偏离了 H_2O 的 ν_1 和 ν_3 振动频率, 而它们的强度比却始终和 H_2O 的 ν_1 、 ν_3 带的强度比一致。另外两个对应于 O-H 键伸展振动的频率, 一个处在 H_2O 的 ν_1 和 ν_3 振动频率之间, 另一个明显地偏向短波一边。这种现象使我们断定, 在 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 中两个 H_2O 分子的 O-H 键所处的地位是不相同的。这就使我们排除了环形结构和两个 O-H 键同样结合的结构, 而设想一种以一个水分子的一个 O-H 键的方向延伸出去吸引住另一个水分子的结构形式^[8]。

近几年来, 为了研究水汽的缔合分子结构, 采用了电子和原子核之间的经验势能的方法(记作 EPEN)。把分子轨道理论用于水分子, 令水分子的静电分量由分别代表原子核、自耦电子对和共价电子对的点电荷构成。两个水分子之间的势能就可以写成:

$$U = \sum_{k=1}^7 \sum_{l=1}^7 332.0719 \frac{z_k z_l}{r_{kl}} + \sum_{m=1}^4 \sum_{n=1}^4 A \exp(-B r_{mn}) - C R_0^{-6} \quad (1)$$

其中, r_{kl} 是分子 1 上的第 k 个点电荷与分子 2 上的第 l 个点电荷之间的距离。

z_k 和 z_l 是相应的点电荷的静电量。

r_{mn} 是分子 1 的第 m 个电子对和分子 2 的第 n 个电子对之间的距离。

R_0 是两个氧原子核之间的距离。

A 、 B 、 C 是实验常数。

水分子的点电荷和相应的座标如图 1 和表 1 所示。

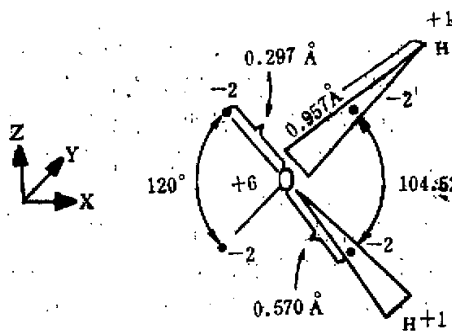


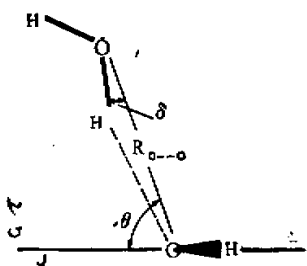
图 1 水分子的点电荷位置

表 1 水分子的点电荷参量

静 电 分 量	座 标 ($\text{\AA}$)			静 电 量
	X	Y	Z	
1. 氧核	0.000000	0.000000	0.000000	+6e
2. 氢核	0.585850	0.756900	0.000000	+1e
3. 氢核	0.585850	-0.756900	0.000000	+1e
4. 共价电子对	0.348938	0.450850	0.000000	-2e
5. 共价电子对	0.348938	-0.450850	0.000000	-2e
6. 自耦电子对	-0.148239	0.000000	0.256750	-2e
7. 自耦电子对	-0.148239	0.000000	-0.256750	-2e

使用方程(1)和表 1 所提供的数据求最小势能, 我们得到 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的结构如图 2 所示。其中, $R_0 = 2.88 \text{\AA}$, $\delta = 2.8^\circ$, $\theta = 62^\circ$ 。我们把这种结构称为“准线性氢键开结构”。

近代量子力学的计算也得到了这种结构形式, 文献 [10] 给出, $R_0 = 2.73 \text{\AA}$, $\delta = 0$, $\theta = 58^\circ$ 。其它几种理论研究和在微波范围的实验测量也都确认这种结构 [11-14]。所以, 我们认为, 准线性氢键开结构是最稳定的 $(\text{H}_2\text{O})_2$, 两个氧原子核之间的距离大约是 $3 \text{\AA}$ 。

图 2 用 EPEN 法得到的 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 结构

三、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的转动和振动能级

1. 转动

为了研究分子的转动运动, 我们应当首先研究分子的对称性。由于 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的线性氢键开结构形式, 一个对称平面是其仅有的一个对称元素。因而 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 属于点群 C_s 。计算表明, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 具有两个几乎相等的转动惯量, 而且两个相等的转动惯量大于另外一个。所以 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 近似于一个扁长的对称陀螺。假定分子是刚性的, 并且忽略转动与振动的相互作用, 这种近似的扁长对称陀螺的转动能级可以写成:

$$E(J, K) = \frac{1}{2}(B + C)J(J + 1) + \left[A - \frac{1}{2}(B + C)\right]K^2 \quad (2)$$

其中, A, B, C 叫做转动常数,

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} = 6.653 \text{cm}^{-1}, B = 0.246 \text{cm}^{-1}, C = 0.245 \text{cm}^{-1}.$$

J, K 称为转动量子数,

$$K = 0, 1, 2, \dots, J = K, K + 1, \dots.$$

必须指出, 目前用各种不同的方法计算得出的转动常数的数值是不相同的。特别是 A , 变化范围是 $6.653 - 7.815 \text{cm}^{-1}$, B 和 C 的变化范围是 $0.200 - 0.246 \text{cm}^{-1}$ 。

$(\text{H}_2\text{O})_2$ 的非对称性参量 $K = \frac{2B - (A + C)}{A - C} = -0.9995$ 。所以把 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 当做对

称陀螺($K = -1$)是一种很好的近似。

2. 振动

对于一个由 N 个原子组成的分子, 一般有 $3N - 6$ 个(线性分子 $3N - 5$ 个)振动自由度。因此, H_2O 具有三个振动自由度亦即三种简正振动模式, 而 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 具有 12 种简正振

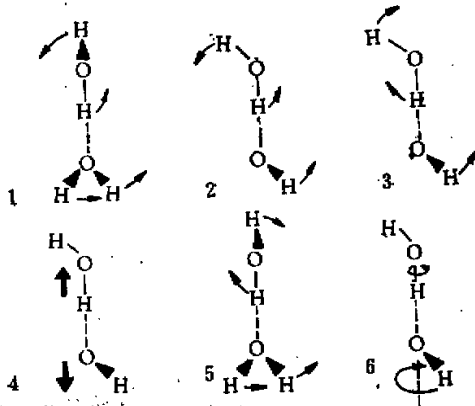


图 3 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的振动模式

动模式。因为氢核的质量远小于氧核的质量, 所以我们可以认为氢核相对于一个质量无限大的相对静止的物体振动。所以水分子具有一种实际上只与氢核所受的束缚力有关的振动频率。这样, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 就具有 6 个(分成三对)和 H_2O 的相应的简正模式一样的简正振动模式, 其振动频率只受到轻微的扰动, 即基本带中心频率稍有偏离。结果, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 本身具有 6 个特有的简正振动模式, 我们把它叫做“分子间的简正振动”。这些振动模式如图 3 所示。相应的振动频率列于表

2 中。

表 2 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的简正振动频率 (cm^{-1})

振动频率 振动模式	计算方法	EPEN ^[2]	BNS ^[3]	DBP ^[4]	PKC ^[5]		平 均
1		593	775	621	594		621
2		496	881	357	138		560
3		189	316	437	191		246
4		168	185	293	427		213
5		161	337	123	119		172
6		98	116	126	170		124

由表 2 可以看出不同的方法所得到的振动频率是不同的, 而且变化范围相当大。很遗憾, 我们至今还没有可靠的实验资料与之比较。

假设一种简正振动模式相当于一个谐振子, 则上述分子间的简正振动模式的振动能级由下式给出:

$$E(n_1, n_2, \dots, n_6) = hc \sum_{k=1}^6 \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \nu_k \quad (3)$$

忽略束缚键的扰动, 6 个 O-H 键的简正振动模式分成了三对。或者说, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 有三个双重简并的简正振动。所以, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的总振动能可以写成:

$$E(n_1, n_2, \dots, n_9) = hc \sum_{k=1}^6 \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \nu_k + hc \sum_{k=7}^9 (n_k + 1) \nu_k \quad (4)$$

在(3),(4)两式中 $n_k = 0, 1, 2, \dots$ 是振动量子数, ν_k 是相应的简正振动频率.

四、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的转动-振动光谱

1. 线位置

依据振动量子数的选择定则和第三节给出的振动模式, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 具有 9 个基本转动-振动吸收带, 其中三个与 H_2O 的基本带重叠. 其中与 O-H 键伸展振动有关的一个带由于 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的线性 O-H 键束缚结构而受到较大的扰动, 可能易于与 H_2O 的这一转-振带分开.

因为本文的主要目的之一是估算 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的吸收对 8—13 μ 大气窗区水汽连续吸收的贡献, 所以我们只计算了接近这个窗区的 ν_1 基本带的线位置, 并在此基础上计算了 ν_1 带的强吸收线的位置和强度.

对称陀螺分子的选择定则是:

$$\Delta n_k = 1;$$

$$\Delta K = 0 \text{ (称为平行带)}, \Delta J = \pm 1, K = 0;$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, K \neq 0;$$

$$\Delta K = \pm 1 \text{ (叫垂直带)} \Delta J = 0, \pm 1;$$

对称性选择定则 $+\leftrightarrow -$;

但是, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 是非平面对称陀螺分子, 每一个转动能级都是双重简并的, 一个子能级具有正号对称性, 另一个是负号, 所以对称性选择定则在这里并不重要. ν_1 基本带的中心大约位于 621cm^{-1} 处. 选择定则允许的跃迁的转动线位置如下:

$$\Delta K = 0; \nu_{JK} = 621 + (B + C) \begin{cases} (J+1) & \Delta J = +1 \\ (-J) & \Delta J = -1 \end{cases} \quad (5)$$

$$\Delta K = +1, \Delta J = 0; \nu_{JK} = 621 + (2K+1) \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Delta J = +1; \nu_{JK} &= 621 + (B+C)(J+1) \\ &+ (2K+1) \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta J = -1; \nu_{JK} &= 621 - (B+C)J \\ &+ (2K+1) \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\Delta K = -1, \Delta J = 0; \nu_{JK} = 621 + (-2K+1) \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta J = +1; \nu_{JK} &= 621 + (B+C)(J+1) \\ &+ (-2K+1) \left[A - \frac{1}{2}(B+C) \right] \end{aligned} \quad (10)$$

$$\Delta J = -1; \nu_{JK} = 621 - (B + C)J + (-2K + 1) \left[A - \frac{1}{2}(B + C) \right] \quad (11)$$

K由零到12, J由K到60, ν_1 带的所有可能的跃迁都计算了, 其位置列于表3.

2. 线强

如前所述, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 是一种“偶然性”的对称陀螺分子, 核自旋以对所有能级都相同的因子 $(2I_1 + 1)(2I_2 + 1) \cdots$ 增加转动能级的统计权重. 因而核自旋因子可以不予考虑, 除了这一对所有能级都相同的权重因子以外, 转动能级的统计权重如下:

$$\begin{aligned} K = 0, \quad g &= 2J + 1; \\ K \neq 0, \quad g &= 2(2J + 1); \end{aligned}$$

A. 跃迁强度

在过去许多文献中, 转动跃迁强度 (Line strength) 和吸收线强度 (Line intensity) 这两个不同的概念常常混淆.

转动跃迁强度定义为^[17,18]:

$$L = \sum_{Fq} |R' | \Phi_{Fq} | R''|^2 \quad (12)$$

其中, $F = X, Y, Z$ 是对于空间固定的坐标系,

$q = x, y, z$ 是在分子内固定的坐标系.

Φ_{Fq} 是分子的电偶极矩 M 相对于上述两种坐标系的方向余弦.

R' 和 R'' 分别代表跃迁中高态和低态的所有转动量子数.

为了考虑到所有的简并分量, 方向余弦元素需对 M 的所有分量求和, 计算结果如下:

(1) 对于平行带, $\Delta K = 0$, 有效电偶极矩仅沿 z 轴方向振动. 而且, 在没有外磁场存在的条件下, X, Y, Z 三个方向是等效的. 所以

$$L = \sum_{J, K, M} |J, K, M | \Phi_{Fz} | J', K', M' |^2 = 3 \sum_{M, M'} |J, K, M | \Phi_{2z} | J', K', M' |^2 \quad (13)$$

$$\Delta J = -1, \quad L = \frac{(2 - \delta_{K0})(J^2 - K^2)}{J} \quad (13-A)$$

$$\Delta J = 0, \quad L = \frac{(2 - \delta_{K0})(2J + 1)K^2}{J(J + 1)} \quad (13-B)$$

$$\Delta J = +1, \quad L = \frac{(2 - \delta_{K0})(J + K + 1)(J - K + 1)}{J + 1} \quad (13-C)$$

$$\text{其中,} \quad \delta_{K0} = \begin{cases} 0 & K \neq 0 \\ 1 & K = 0. \end{cases}$$

(2) 对于垂直带, $\Delta K = \pm 1$

$$L = 3 \sum_{M, M'} (|J, K, M | \Phi_{xz} | J', K', M' |^2 + |J, K, M | \Phi_{yz} | J', K', M' |^2) \quad (14)$$

$$\Delta J = +1, \quad L = \frac{(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)}{J + 1} \quad (14-A)$$

表 3 双水缔合分子 621cm^{-1} 带的吸收线参量

线 序 号	线 位 置 (cm^{-1})	低 态 能 量 cm^{-1}	跃 迁 强 度	线 强 度
.....				
1401	623.431	81.683	17.000	0.30780
1402	623.453	11.327	17.100	0.69174
1403	623.479	17.712	7.0000	0.17351
1404	623.527	299.15	31.059	0.19332
1405	623.575	925.99	55.100	0.015795
1406	623.874	512.71	42.044	0.091704
1407	623.922	90.539	18.000	0.31204
1408	623.946	13.787	21.267	0.94379
1409	623.970	13.776	6.0000	0.15163
1410	624.018	282.42	30.061	0.20312
1411	624.066	896.47	54.102	0.017928
1412	624.365	534.85	43.043	0.084212
1413	624.413	99.887	19.000	0.31460
1414	624.437	16.739	25.381	1.2018
1415	624.461	10.332	5.0000	0.12851
1416	624.509	266.18	29.063	0.21267
1417	624.557	867.44	53.103	0.020293
1418	624.856	557.48	44.043	0.077104
1419	624.904	109.73	20.000	0.31554
1420	624.928	20.183	29.464	1.4557
1421	624.952	7.3800	4.0000	0.10431
1422	625.000	25.044	28.065	0.22188
1423	625.048	838.90	52.105	0.022917
1424	625.347	580.60	45.042	0.070389
1425	625.395	120.06	21.000	0.31492
1426	625.419	24.119	33.528	1.6984
1427	625.443	4.9200	3.0000	0.079184
1428	625.491	235.19	27.067	0.23063
1429	625.539	810.86	51.107	0.025785
1430	625.838	604.22	46.041	0.064073
1431	625.886	130.88	22.000	0.31284
1432	625.910	28.547	39.578	1.9254
1433	625.934	29.520	2.0000	0.053302
1434	625.982	220.43	26.069	0.23882
1435	626.030	783.31	50.109	0.028943
1436	626.329	628.33	47.040	0.058155
1437	626.377	142.20	23.000	0.30939
1438	626.401	33.467	41.618	2.1339
1439	626.425	1.4760	1.0000	0.026845
1440	626.473	206.16	25.071	0.24635
1441	626.521	756.25	49.111	0.032398
1442	626.820	652.93	48.039	0.052633
1443	626.868	154.01	24.000	0.30465
1444	626.892	38.879	45.652	2.3226
1445	626.964	192.38	24.074	0.25311
1446	627.012	729.68	48.113	0.036162
1447	627.311	678.02	49.038	0.047500
1448	627.359	166.31	25.000	0.29875
1449	627.385	44.783	49.679	2.4908
1450	627.407	900.36	121.00	22.145
.....				

$$\Delta J = 0, \quad L = \frac{(2J+1)(J \mp K)(J \pm K+1)}{J(J+1)} \quad (14-B)$$

$$\Delta J = -1, \quad L = \frac{(J \mp K)(J \mp K-1)}{J} \quad (14-C)$$

在式 13A—14C 中, J 和 K 始终指相应的转动跃迁中的低态转动量子数。我们计算了 K 由零到 12, J 由 K 到 60 的转动跃迁强度值, 与其它有关参数一起列于表 3。

B. 线强度

忽略振动和转动的相互作用的影响, 一个转动-振动带中的每一条吸收线的强度都可以写成一个对带中各吸收线一样的振动因子 S_v^0 , 和一个转动因子 S_r 的乘积:

$$S = S_v^0 S_r \frac{\nu}{\nu_0} F \quad (15)$$

其中, F 是分子的非刚性修正因子, 在刚性假设条件下 $F = 1$ 。

$$S_r = L \cdot g \cdot \exp(-E''/KT)/Q_r \quad (15-1)$$

$$Q_r = \sum_{JK} (2J+1)(2-\delta_{K0}) \exp(-E''/KT) \quad (15-2)$$

S_v^0 是一个非转分子的振子强度。如果 S_r 是归一化了的, 并且转-振带局限于一个不太宽的光谱范围内, 即 $\nu/\nu_0 \approx 1$, 则 S_v^0 就是这个转动-振动带的总强度 $\sum_{JK} S_{JK}$, 通常记为 S_v 。 S_v

通常是一个实验测量的量。对于 $(H_2O)_2$, 我们至今还没有实验带强度资料可用。我们所知道的只是理论计算的某些转动-振动带的总吸收^[4]。我们所用带强度值(指在 293K 的条件下, 吸收物质的含量是水汽总量, 而不是光指 $(H_2O)_2$ 就是由这一资料给出的。根据 (15) 式计算了 K 由零到 12, J 由 K 到 60 的所有可能的跃迁的线强度。计算结果列于表 3。限于篇幅, 我们只能给出表 3 的一小部分, 并且删去了跃迁量子数四列。其中的强吸收线的位置和强度如图 4 所示。我们强调指出, 这里所使用的带强度资料是不大可靠的, 因而计算的线强度的准确度无法确定。比较可靠的是这些吸收线的相对强度。

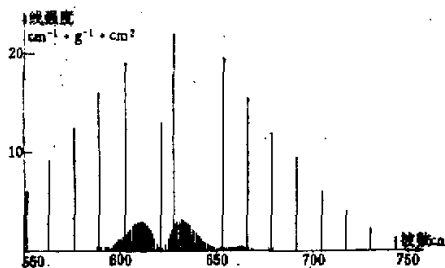


图 4 $(H_2O)_2$ 621 cm^{-1} 带强吸收线的位置和强度

五、 $(H_2O)_2$ 在 8—13 μ 窗区范围的吸收的粗略估计

由表 3 看出, $(H_2O)_2$ 吸收线之间的间隔一般小于 $0.04 cm^{-1}$ 。韦克特罗娃^[20]曾估算了 $(H_2O)_2$ 吸收线的半宽度大约为 $0.4-0.8 cm^{-1} \cdot atm^{-1}$ 。所以在通常的地球大气状态下

(水汽的大部分集中在低层大气中), $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的吸收表现为连续吸收, 线结构不会显现。因此, 在一个有限频率间隔内的平均透过率仍然可以和单色辐射的透过率一样写成指数形式:

$$T(\Delta\nu) = \exp[-K(\Delta\nu)m] \quad (16)$$

如果两边的光谱与所考虑的波段具有类似的统计特性, 则这一光谱间隔的透过率也可以写成: [21,22]

$$T(\Delta\nu) = \exp(-W/\Delta\nu) \quad (17)$$

其中, $W = \sum_1^N W_i$ 是这一光谱间隔的总等效宽度, W_i 是第 i 条吸收线的等效宽度, N 是间隔内吸收线的总数。

对于一条洛仑兹线

$$W_i = 2\pi\alpha_i L \left(\frac{S_i m}{2\pi\alpha_i} \right) \quad (18)$$

$L(Y)$ 称为利德伯 (Ladenburg-Reiche) 函数。

对于弱线近似, 即当 $\frac{Sm}{\pi\alpha} \ll 1$ 时,

$$W = \sum_1^N S_i m \quad (19a)$$

对于强线近似, 即当 $\frac{Sm}{\pi\alpha} \gg 1$ 时,

$$W = \sum_1^N \sqrt{2S_i\alpha_i m} \quad (19b)$$

在通常的大气状态下, $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的转动吸收线符合弱吸收条件, 因此, 可用(16), (17)和(19a)三式计算吸收系数 $K(\Delta\nu)$ 。对于 621cm^{-1} 带, 分辨率为 20cm^{-1} 的计算结果列于表 4。图 5 给出其变化趋势。同样, 这里吸收物质的含量系指水汽总量。整个带的带平均吸收系数为 $4\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}^{-1}$ 。

表 4 双水缔合分子在 $550-750\text{cm}^{-1}$ 范围的吸收系数
(N 是在 20cm^{-1} 范围内的吸收线数目)

ν/cm^{-1}	N	$(\text{g}^{-1}\text{cm}^2\text{atm}^{-1})$
550	176	$9.7657 \cdot 10^{-1}$
570	177	1.9960
590	201	2.5970
610	229	7.6633
630	227	7.3641
650	210	4.3754
670	180	2.5846
690	178	1.4162
710	171	$1.0632 \cdot 10^{-1}$
730	168	$4.6605 \cdot 10^{-1}$
750	163	$2.5096 \cdot 10^{-1}$

根据赫兹伯格的分子光谱学理论^[6]和表 2 所提供的 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的简正振动频率我们知道, 在 $8-12\mu$ 范围存在 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的几个联合带, $[\nu_1\nu_2(1181\text{cm}^{-1}), \nu_1\nu_3(867\text{cm}^{-1}), \nu_1\nu_6(745\text{cm}^{-1}), \nu_2\nu_3(806\text{cm}^{-1}), \nu_2\nu_6(684\text{cm}^{-1})]$ 和几个谐带 $[2\nu_1(1242\text{cm}^{-1}), 2\nu_2(1120\text{cm}^{-1})]$. 这些带的强度都比相应的基本带强度弱几倍, 它们的带平均吸收系数应在 $1\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}^{-1}$ 的量级上. 它们对 $8-12\mu$ 范围水汽连续吸收的贡献如图 6 所示. 尽管这种估算还很粗略, 但是, 我们看到在考虑了 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的吸收以后, 可以使理论计算结果与实验资料比较接近. 因此, 在未来解决窗区水汽连续吸收的研究中, 应着力加强研究 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的吸收. 首先需要准确确定各吸收带中心的位置和强度. 有了这两个基本资料我们就可以仔细计算 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 在 10μ 范围的吸收系数并设法进行实验验证. 更进一步的工作是确定 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 在水汽中的含量随温度的变化. 在实验室内观测 $13-20\mu$ 范围水汽吸收随温度的变化是一个有希望的起点. 因为在这一范围有两个 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的基本带, 而这一范围单水分子的线吸收应当基本上不随温度变化. 这就有可能把 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 吸收和单水分子的吸收区分开来.

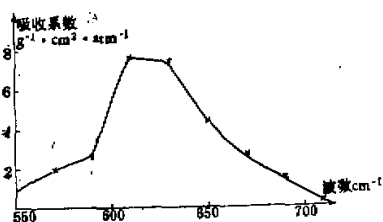


图 5 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 621 μm^{-1} 带的吸收系数

表 5 双水缔合分子的带强比

振动模式	带中心位置 cm^{-1}	带强度比
1	621	1
2	560	0.86
3	246	1.64
4	213	0.17
5	172	0.09
6	124	1.10

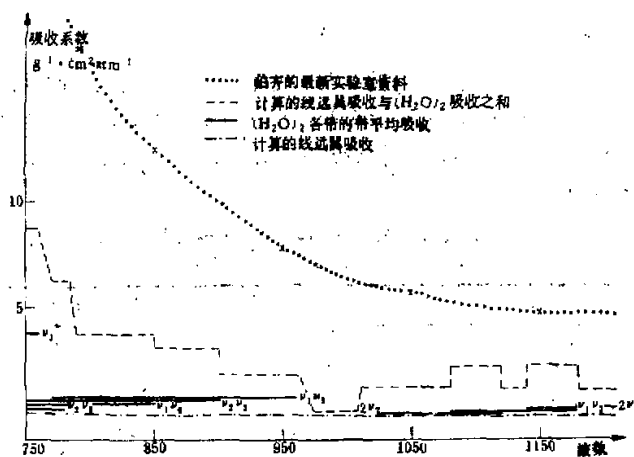


图 6 10μ 范围水汽连续吸收

参 考 资 料

- [1] D. A. Gryvnak, D. E. Burch, R. L. Alt, D. K. Zgonc AFGL-TR-76-0246.
- [2] R. E. Roberts, Bibernan, L. M. and Selby, J. E. A. *Appl. Opt.*, 15, 2085.
- [3] J. E. A. Selby, E. P. Shettle and R. A. McClatchey AFGL-TR-76-0258.

- [4] Charles Braun, *J. of Chem. Phys.*, 61, 3104.
- [5] D. M. Gates, R. F. Calfee, D. W. Hansen & W. S. Benedict, NBS Monograph 71, 1964.
- [6] W. S. Benedict, R. F. Calfee, ESSA Professional Paper 2, 1967.
- [7] R. A. McClatchey et al., AFCL-TR-78-0066, 1973.
- [8] Anthony J. Tursi & Eugene R. Nixon, *J. Chem. Phys.*, 52, (3).
- [9] J. C. Owicki, Lester L. Shipman & H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 79, 1794.
- [10] J. D. Beve & J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 52, 4858.
- [11] K. Morokuma & L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, 48, 3275.
- [12] P. A. Kellman & L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, 51, 3286.
- [13] D. Haskins, J. W. Moskowitz & F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, 53, 4544.
- [14] H. Pople, H. Kistenmacher & E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, 59, 1325.
- [15] M. T. Coffey, D. Phil. Thesis, University of Oxford, 1976.
- [16] G. Herzberg, *Infra-red and Raman spectra of polyatomic molecules*.
- [17] Harry C. Allen & Paul C. Cross, *Molecular Vib-Rotors*.
- [18] S. S. Penner, *Quantitative molecular spectroscopy and gas emissions*.
- [19] Wang, A review of laboratory measurement of I. R. absorption bands of atmospheric gases. Unpublished.
- [20] A. A. Viktorova and S. A. Zhevakin, *Sov. Phys. — Doklady*, 11, 1059 (1967).
- [21] C. D. Rodgers, *Approximate methods of calculating transmission by bands of spectral lines*.
- [22] John C. Gills, *Proceedings, UCLA International Conference on Radiation and Remote Probing of the Atmosphere*.

WATER DIMER AND ITS CONTRIBUTION TO EXTINCTION IN THE 8—13 μ ATMOSPHERIC WINDOW

Wang Ming-xing

(Institute of Atmospheric Physics, Academia Sinica)

Abstract

The configuration of water dimer and its rotation and vibration motion are briefly discussed. The line positions and line intensities for a particular rotation-vibration band (ν_1 fundamental band) have been computed based on the total absorption of that band. The absorption coefficients due to water dimer in the 550—750 cm^{-1} region have been computed and that in the 8—13 μ region are roughly estimated.