

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 551.521.32

Вклад димеров воды в континуальное поглощение чистого водяного пара в полосах фундаментальных изгибного и валентного колебаний молекулы воды

А.А. Симонова, И.В. Пташник*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

Исследуется природа континуального поглощения излучения в чистом водяном паре в полосах фундаментальных изгибного и валентного колебаний молекулы воды в широком температурном диапазоне 279–351 К. Полученная предварительная оценка интегрального вклада поглощения димеров воды в экспериментальный континуум водяного пара на основе доступной спектроскопической информации — от 70 до 40% в полосе 1600 см^{-1} и от 90 до 60% в полосе 3600 см^{-1} — продемонстрировала обратную температурную зависимость этого вклада. Анализ температурных зависимостей континуального поглощения водяного пара и его составляющих указывает на вероятный вклад крыльев линий мономеров воды в континуум наряду с поглощением димерами воды.

Ключевые слова: континуальное поглощение, водяной пар, параметры спектральных линий, полосы поглощения, димеры воды, средние крылья линий, температурная зависимость; continuum absorption, water vapor, spectral parameters, absorption bands, water dimer, intermediate line wings, temperature dependence.

Введение

Водяной пар — основной поглотитель солнечной радиации и самый сильный парниковый газ в атмосфере Земли, в связи с чем он является приоритетным объектом исследований, связанных с атмосферой и климатом. Многочисленные результаты описания экспериментальных спектров поглощения излучения в чистом водяном паре совокупности спектральных линий мономеров воды (селективное поглощение) систематически демонстрировали наличие избыточного поглощения неизвестной природы (см., например, [1–3]). Указанная компонента поглощения излучения в водяном паре получила название «континуального поглощения» (сокращенно — *континуум*) ввиду относительно монотонной зависимости величины этого поглощения от частоты, особенно в окнах прозрачности атмосферы. Характерные для континуума квадратичная зависимость от давления водяного пара и сильная отрицательная температурная зависимость (см., например, [4–7]) позволяют однозначно выделять его спектр на фоне селективного поглощения водяного пара. Формально континуальное поглощение водяного пара определяется как разность экспериментального спектра поглощения водяного пара и расчетного спектра селективного поглощения H_2O в пределах 25 см^{-1} от центров линий поглощения.

Первые предположения о природе наблюдаемого феномена были сделаны в рамках гипотезы дальних крыльев сильных линий мономеров воды в окнах прозрачности атмосферы [8, 9]. Несколько позже континуальное поглощение было обнаружено в полосах поглощения ИК-области спектра [10, 11], в пределах которых континуум на несколько порядков больше, чем в окнах прозрачности, а также имеет явно выраженные спектральные особенности. Впоследствии появились доказательства того, что механизм поглощения излучения димерами воды, предложенный еще в [12, 13], очевидно, вносит вклад в континуум водяного пара [14–18]. Развитие гипотезы димеров воды по-прежнему продолжается, однако оно сопряжено с проведением трудоемких квантово-химических расчетов для получения спектроскопической информации о переходах димеров воды. Кроме того, в последнее время континуальное поглощение все чаще исследуется в рамках подходов, учитывающих как поглощение крыльями линий мономеров воды, так и поглощение димерами воды [19, 20]. С подробным описанием истории исследования этого феномена можно ознакомиться в обзорных работах [21, 22].

С точки зрения прикладной значимости надежные данные по континуальному поглощению водяного пара в окнах прозрачности атмосферы необходимы для расчета радиационного баланса атмосферы, а в полосах поглощения наличие характерных спектральных особенностей — пиков поглощения — в спектре континуального поглощения водяного пара способствует продвижению в понимании природы этого явления.

* Анна Андреевна Симонова (saa@iao.ru); Игорь Васильевич Пташник (piv@iao.ru).

Настоящая работа продолжает исследование [23] и направлена на анализ роли димеров воды в формировании спектра континуального поглощения водяного пара в полосах фундаментальных изгибного (1600 см^{-1}) и валентного (3600 см^{-1}) колебаний молекулы H_2O .

Предпосылки к работе

Ранее, в [23], восстановленные из эксперимента спектры континуального поглощения в чистом водяном паре в полосах поглощения с центрами около 1600 и 3600 см^{-1} в температурном диапазоне $268\text{--}351\text{ К}$ были исследованы в рамках гипотезы димеров воды (димер H_2O — пара мономеров воды, связанных слабой водородной связью) [24]. Согласно этой гипотезе значительная часть континуального поглощения в полосах обусловлена спектрами поглощения излучения димерами воды. При этом димеры воды могут существовать в двух состояниях — стабильном (стабильный или связанный димер, далее — с-димер) и метастабильном (метастабильный или квазисвязанный димер, далее — м-димер). В [24] предложена соответствующая полуэмпирическая модель континуума водяного пара.

Модельный спектр димеров воды состоит из двух компонент — спектров поглощения стабильных и метастабильных димеров воды ((1) в [24]), которые одновременно подгоняются к экспериментальному спектру континуального поглощения водяного пара. Спектр с-димера воды моделируется как совокупность субполос с-димера воды, описываемых контуром Фойгта, со значениями интенсивности и положения субполос, известными из *ab initio* расчетов и из измерений при низких температурах. Для полос поглощения с центрами около 1600 и 3600 см^{-1} эти данные представлены в [25] и [25–27] соответственно и объединены в [23] (см. табл. 2 в [23]).

Спектр м-димеров воды рассчитывается по простой модели как совокупность сильно уширенных (полуширина линии на полувысоте $\gamma^q \approx 10\text{ см}^{-1}$) линий мономеров H_2O с удвоенными интенсивностями S_{mon} ввиду отсутствия какой-либо более точной информации о спектральных параметрах переходов м-димера. Значение полуширины линии на полувысоте $\gamma \approx 7\text{--}20\text{ см}^{-1}$ обусловлено коротким временем жизни м-димера воды $\sim (2\text{--}5) \cdot 10^{-12}\text{ с}$ [24]. Интенсивность линий м-димера воды, очевидно, может варьироваться в некоторых пределах относительно удвоенной интенсивности мономера $S_{\text{dim}} = 2S_{\text{mon}}$ — оценки, выбранной из общих соображений о слабой связи мономеров в квазисвязанном димере воды. Более универсального и аргументированного приближения на сегодня не предложено.

Подгонка модели димеров воды к экспериментальному спектру континуума водяного пара была выполнена в [23] с помощью двух подгоночных параметров — констант димеризации с- и м-димеров, K_{eq}^b и K_{eq}^q соответственно. Эти параметры являются физическими величинами и связаны друг с другом выражением

$$K_{eq}^{b+q} = K_{eq}^b + K_{eq}^q, \quad (1)$$

где K_{eq}^{b+q} — полная константа димеризации, характеризующая содержание димеров воды в объеме водяного пара в зависимости от температуры T :

$$P_{\text{dim}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^2 K_{eq}^{b+q}(T), \quad (2)$$

где P_{dim} — парциальное давление димеров воды; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление водяного пара.

Результат параметризации модели димеров воды в полосах поглощения с центрами около 1600 и 3600 см^{-1} , сделанной в [23], демонстрирует хорошее спектральное согласие модели и экспериментального континуума водяного пара. Однако полученные из подгонки значения полной константы димеризации K_{eq}^{b+q} значительно превышают хорошо согласующиеся друг с другом независимые оценки на основе разных подходов (определение второго вириального коэффициента [28, 29], термодинамических свойств димеров воды [30]). Превышение варьируется от 30% при $T = 268\text{ К}$ до 100% при $T = 351\text{ К}$. Это означает, что для интерпретации измеренной величины континуума водяного пара в рамках гипотезы димеров воды требуется необоснованно большее с точки зрения вышеупомянутых независимых оценок количество димеров воды при исследуемых термодинамических условиях. Дальнейшее изучение природы континуума водяного пара предполагает два основных направления исследований: 1) повышение точности известных значений спектральных параметров, характеризующих переходы с-димеров воды, и получение первой расчетной информации о спектрах поглощения м-димеров воды; 2) развитие гипотез, описывающих вклад дополнительного механизма поглощения, участвующего в формировании спектра континуального поглощения водяного пара. Одной из таких гипотез, предложенных за последнее время, является гипотеза средних крыльев линий мономеров воды [19].

Параметризация модели димеров воды

В настоящей работе спектры поглощения димеров воды были рассчитаны согласно ранее использованной модели димеров воды [24], однако при ее параметризации исключена процедура подгонки модели к эксперименту. Вместо этого использованы значения констант димеризации, известные из литературы (табл. 1). В частности, константа димеризации с-димеров воды определена как среднее $K_{eq}^{b(\text{aver})}$ между значениями, полученными в [31] (с поправкой в энергии диссоциации димера воды — $D_0 = 1105\text{ см}^{-1}$ [32] вместо 1234 см^{-1} [31]; см. детали, например, в [23]) и [33]. Эти оценки заметно отличаются друг от друга в области пониженных температур, однако при этом обе частично подтверждаются разными экспериментальными данными (см. к примеру рис. 6 в [23]), поэтому использование среднего значения между этими двумя оценками можно рассматривать как вполне разумный подход

при отсутствии убедительной аргументации в пользу одной из них. Значения константы димеризации м-димеров воды на сегодняшний день можно определить как разность известных значений полной константы димеризации и константы димеризации стабильных димеров воды: $K_{eq}^q = K_{eq}^{b+q} - K_{eq}^{b(aver)}$. Значения полной константы димеризации взяты из [28].

Таблица 1

Значения констант димеризации, известные из литературных источников и использованные в настоящей работе при расчете спектров поглощения димеров воды

T, K	$K_{eq}^{b+q}, \text{ атм}^{-1}, [28]$	$K_{eq}^{b(aver)}, \text{ атм}^{-1}$	$K_{eq}^q, \text{ атм}^{-1}$
278,8	0,080	0,036	0,044
283,7	0,072	0,032	0,040
288,4	0,065	0,028	0,037
296	0,055	0,023	0,032
317	0,037	0,014	0,023
330	0,030	0,011	0,019
336	0,027	0,009	0,017
351	0,021	0,007	0,014

Полуширины субполос с-димеров воды на высоте γ^b положены равными 30 и 20 см^{-1} в полосах поглощения 1600 и 3600 см^{-1} соответственно. Несмотря на то, что величина γ^b определяется из лучшего согласия модели димеров воды [24] и экспериментального спектра непрерывного поглощения водяного пара, этот параметр стоит рассматривать как константу, поскольку он не должен зависеть от температуры. Это обусловлено следующим. Субполосы с-димеров воды представляют собой спектральные образования с неразрешенной тонкой структурой, которые в рассматриваемых спектральных интервалах формируются из множества перекрывающихся узких линий поглощения с-димеров воды. Перераспределение интенсивности каждой спектральной линии с-димера в пределах отдельной субполосы при учете температурной зависимости коэффициентов уширения этих линий окажет незначительное влияние на спектральное распределение интенсивности субполосы, поскольку линии с-димеров воды в ней расположены с высокой плотностью.

Для полуширин линий м-димеров воды использовано значение $\gamma^b = 10 \text{ см}^{-1}$ (HWHM), соответствующее типичному времени жизни м-димера воды и обеспечивающее наилучший результат подгонки модели димеров воды к экспериментальному спектру континуума водяного пара в [23]. Также стоит отметить, что для двух наиболее сильных переходов с-димера воды $\nu_3(\nu_1, d)$ и $\nu_1(\nu_3, d)$ в полосе поглощения 3600 см^{-1} известно несколько значений их частот (в см^{-1}): 3597 и 3730 см^{-1} в [26] и 3601 и 3735 см^{-1} в [35] из эксперимента; 3591 и 3711 см^{-1} в [25] из расчета; 3616 и 3717 см^{-1} в [23] и 3610 и 3724 см^{-1} в [36] из подгонки. Здесь используются обозначения из [34]: $x(y, z)$, где x – нормальные моды димера воды; y – нормальные моды мономеров воды, образующих димер; z указывает, в каком из мономеров воды возбуждена мода y –

в доноре («д») или акцепторе («а»). В настоящей работе наилучшее согласие положений пиков поглощения в экспериментальном спектре непрерывного поглощения водяного пара и центров субполос с-димеров воды установлено на волновых числах 3616 и 3721 см^{-1} . При расчете спектра поглощения м-димеров воды использована спектроскопическая база данных HITRAN2016 [37].

Восстановленные в [23] спектры непрерывного поглощения водяного пара при двух наименьших из рассмотренных температурах 269 и 272 K исключены из рассмотрения в настоящей работе, поскольку эти данные не продемонстрировали характерную отрицательную температурную зависимость величины континуума водяного пара и их использование приводит к тому, что соответствующие значения констант димеризации, определенные при этих температурах, необоснованно занижены (см. рис. 6, 7 в [23]).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены модельные спектры поглощения димеров воды, рассчитанные в настоящей работе с использованием значений спектральных параметров переходов димеров воды и констант димеризации, известных из литературных источников.

Результаты сравнения этих спектров с экспериментальными спектрами континуума водяного пара свидетельствуют о существенной роли димеров воды в исследуемых спектральных областях. Отношение интегральных величин модельного сечения поглощения димеров воды и сечения экспериментального континуума водяного пара на одинаковых частотных сетках при каждой исследуемой температуре в пределах двух исследуемых полос поглощения

$$\frac{\sum \nu_i \sigma_{\text{dim}}(\nu, T)}{\sum \nu_i \sigma_{\text{cont}}(\nu, T)} \quad (3)$$

дает приблизительную оценку вклада димеров воды в континуум водяного пара (табл. 2). Здесь $\sigma(\nu, T)$ – зависящее от температуры сечение поглощения, $\text{см}^2 \cdot \text{мол.}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, на частоте ν , см^{-1} .

Точность сделанной оценки ограничена полностью доступных на сегодняшний день спектроскопических данных. Во-первых, очевидна необходимость получения новой спектроскопической информации о переходах димеров воды для уточнения результатов моделирования соответствующих спектров. Во-вторых, частотные сетки, на которых получены экспериментальные данные по континууму водяного пара, ограничены особенностями измерений (исключены спектральные интервалы, в которых наблюдалось насыщение поглощения) и восстановления спектров континуума (континуум определялся только в микроокнах прозрачности) и к тому же различаются для каждой температуры. В-третьих, для расчета интегрального вклада димеров воды в экспериментальный континуум водяного пара, согласно (3), использована единая (обедненная)

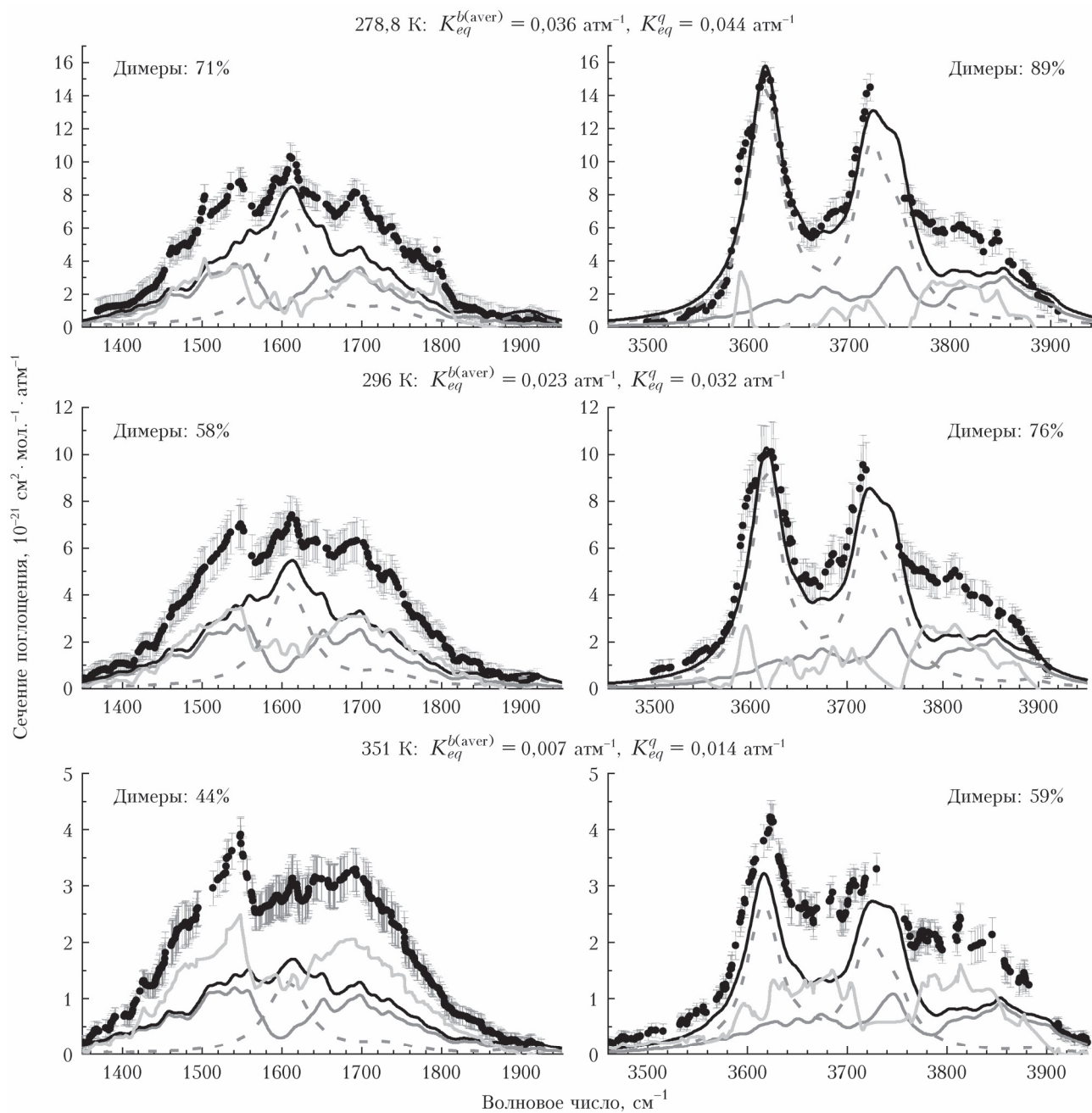


Рис. 1. Экспериментальные спектры непрерывного поглощения водяного пара из [23] (кружки); модельный спектр димеров воды (сплошная черная кривая), рассчитанный согласно модели [24] со значениями констант димеризации из независимых оценок (см. табл. 1): с-димеры (пунктирная темно-серая кривая) и м-димеры (сплошная темно-серая кривая); спектр остаточного поглощения, необъясненного вкладом димеров воды (сплошная светло-серая кривая)

частотная сетка, на которой есть данные для каждой из температур в исследуемом диапазоне 279–351 К; это приводит к потере части данных, но делает возможным анализ температурной зависимости величины континуума и его составляющих. Так, при использовании более широких – не универсальных – частотных сеток, индивидуальных для каждой температуры, оценка вклада димеров воды возросла (см. значения в скобках в табл. 2), поскольку в расчете учитывался больший объем данных.

Несмотря на очевидные несовершенства подхода к определению интегрального вклада димеров

воды в экспериментальный спектр континуума водяного пара, оценка, полученная при использовании универсальной для всех исследуемых температур частотной сетки в пределах каждой из исследуемых полос поглощения, является достаточной для того, чтобы сделать некоторые качественные заключения о наблюдаемых физических эффектах.

Анализ табл. 2 позволяет сделать вывод о том, что в полосе поглощения 3600 см^{-1} механизм поглощения излучения димерами воды является доминирующим (более 50%). Полученный результат согласуется с тем фактом, что в этой спектральной

Таблица 2

Оценка интегрального вклада поглощения димеров воды (%) в величину континуального поглощения H_2O в пределах полос поглощения с центрами около 1600 и 3600 cm^{-1}

T, K	1600 cm^{-1}	3600 cm^{-1}	Отношение оценок в полосах 3600 и 1600 cm^{-1}
278,8	65 (+6)	79 (+10)	1,22
283,7	59 (+1)	74 (+8)	1,25
288,4	61 (+2)	78 (+10)	1,28
296	57 (+1)	69 (+7)	1,21
317	—	61 (+6)	—
330	45 (+0,5)	—	—
336	—	57 (+6)	—
351	42 (+2)	55 (+4)	1,31

Примечание. Значения в скобках соответствуют разнице оценок вклада димеров воды (%) в континуум H_2O , рассчитанных на индивидуальных для каждой температуры и единой для всех температур частотных сетках. К примеру, при 278,8 К оценка вклада димеров воды в континуум в полосе 1600 cm^{-1} на универсальной частотной сетке равна 65%, а на индивидуальной расширенной частотной сетке – 71%.

области локализованы наиболее сильные переходы с-димера воды $\nu_3(\nu_1, \text{д})$ и $\nu_1(\nu_3, \text{д})$. Соответствующие субполосы с-димера воды обуславливают характерную структуру спектра полного поглощения димеров воды и континуума водяного пара в полосе поглощения 3600 cm^{-1} , поскольку спектр м-димера воды обладает слабо выраженной структурой ввиду сильного уширения линий и относительно малой интенсивности.

Также можно заметить, что величины интегрального вклада димеров воды в континуум водяного пара в полосах поглощения 3600 и 1600 cm^{-1} отличаются при каждой из исследуемых температур в пределах всего диапазона от 279 до 351 К примерно одинаково – с коэффициент пропорциональности $\sim 1,25$ (табл. 2, правый столбец). В полосе поглощения 1600 cm^{-1} с-димеры воды вносят меньший вклад в континуум, поскольку имеют только один сильный переход – $\nu_4(\nu_2, \text{д})$ на частоте 1614 cm^{-1} (соответствует центральному пику поглощения в экспериментальном спектре континуума водяного пара). Независимость коэффициента 1,25 от температуры свидетельствует о том, что в обеих полосах поглощения роль случайных погрешностей, возникающих при восстановлении континуума и в расчетах интенсивностей субполос димеров, мала. Кроме того, это косвенно подтверждает адекватность модели димеров и, вероятно, единую природу остаточного поглощения в обеих полосах.

Для дальнейшей интерпретации полученных результатов рассмотрим температурные зависимости исследуемых величин поглощения. В отличие от слабой температурной зависимости селективного поглощения, определяемой интенсивностью сильных линий мономеров воды, величина поглощения димерами воды имеет сильную отрицательную температурную зависимость, обусловленную главным

образом температурной зависимостью константы димеризации K_{eq}^{b+q} [38]. Эта температурная зависимость является еще одним веским аргументом в пользу вклада димеров воды в континуум водяного пара помимо явного сходства наиболее характерных спектральных особенностей этих спектров. В рамках статистического подхода к разделению молекулярных пар в фазовом пространстве [15, 39, 40] было показано также, что с ростом температуры в объеме водяного пара общее содержание димеров воды уменьшается, а доля м-димеров относительно с-димеров при этом возрастает. Таким образом, с ростом температуры абсолютная величина сечения поглощения димеров воды $\sigma_{\text{dim}}(\nu, T)$ уменьшается как ввиду снижения общего количества димеров воды, так и из-за возрастания доли м-димеров воды, характеризующихся слабоинтенсивными переходами относительно с-димеров воды.

Вместе с тем результаты, представленные в табл. 2, указывают на то, что с ростом T уменьшается не только абсолютная величина $\sigma_{\text{dim}}(\nu, T)$, но и относительный вклад димеров воды в континуум.

Для наглядности дальнейших выводов на рис. 2 представлены температурные зависимости интегральных сечений поглощения экспериментального континуума водяного пара $\sigma_{\text{cont}}^{\Sigma}(T)$, димеров воды $\sigma_{\text{dim}}^{\Sigma}(T)$ и остаточного поглощения $\sigma_{\text{residue}}^{\Sigma}(T)$, нормированных на абсолютное значение интегрального сечения поглощения экспериментального континуума водяного пара $\sigma_{\text{cont}}^{\Sigma}(T_0)$ при наименьшей из рассмотренных температур $T_0 = 278,8 \text{ K}$ в исследуемых полосах поглощения с центрами около 1600 (рис. 2, левая панель) и 3600 cm^{-1} (рис. 2, правая панель). На рисунке показана характерная для континуума водяного пара отрицательная температурная зависимость в каждой из исследуемых полос поглощения. В результате величина остаточного поглощения, определенная как

$$\sigma_{\text{residue}}^{\Sigma}(T) = \Sigma_{\nu}(\sigma_{\text{cont}}(\nu, T_0) - \sigma_{\text{dim}}(\nu, T_0)), \quad (4)$$

слабо зависит от температуры, а ее относительный вклад в континуум водяного пара растет с температурой (см. рис. 2, звездочки).

Отсюда можно сделать вывод, что остаточную часть континуального поглощения водяного пара (с ее слабой температурной зависимостью) навряд ли можно объяснить вкладом не учтенных в расчетах [25] межмолекулярных колебаний с-димера воды, поскольку поглощение димерами воды, как было отмечено ранее, характеризуется сильной отрицательной температурной зависимостью. Более того, этот результат может служить аргументом в пользу того, что наблюдаемое остаточное континуальное поглощение может быть обусловлено вкладом крыльев линий мономеров воды, поскольку такой механизм поглощения имеет слабую температурную зависимость аналогично селективному поглощению мономеров воды. Это может быть, например, поглощение средними крыльями линий мономеров воды, описанное в [19].

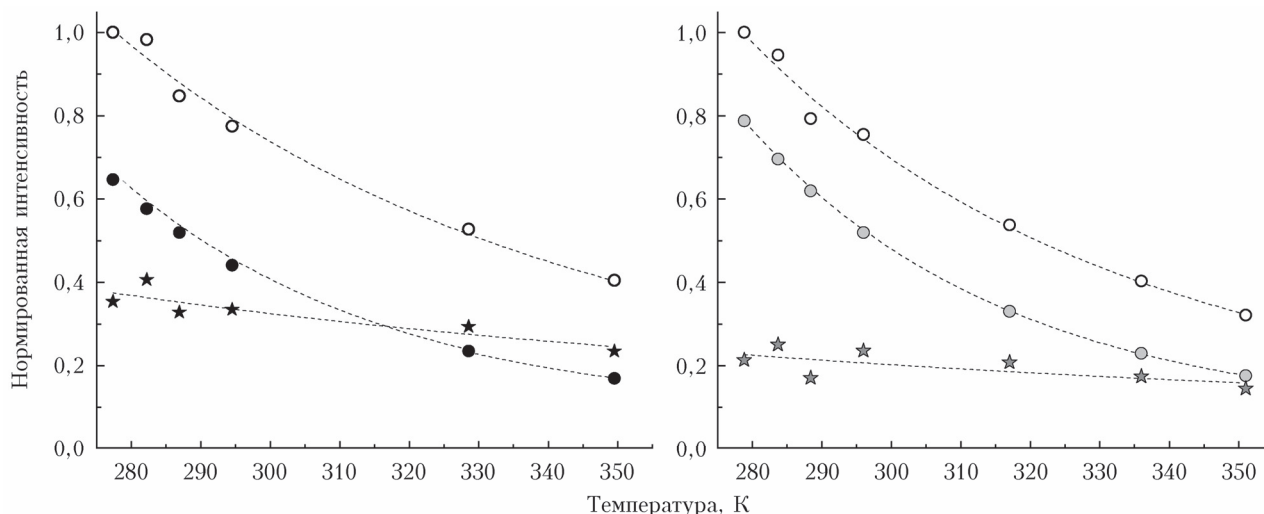


Рис. 2. Интегральные сечения поглощения, нормированные на абсолютное значение интегрального сечения поглощения экспериментального континуума водяного пара при $T_0 = 278,8$ К, в полосах поглощения с центрами около 1600 (черные значки) и 3600 см^{-1} (серые значки): экспериментальный континуум (пустые кружки); поглощение димеров воды, рассчитанное согласно модели [24] с константами димеризации из независимых оценок (см. табл.1) (закрашенные кружки); не объясненная поглощением димеров воды часть экспериментального спектра континуального поглощения водяного пара (звездочки). Пунктирные кривые – результат интерполяции полученных температурных зависимостей $\sigma_x^{\Sigma}(T)$, где x – одна из рассмотренных компонент поглощения

Заключение

В настоящей работе проведено моделирование спектров поглощения димерами воды на основе имеющейся в литературе спектроскопической информации о переходах димеров воды в области полос поглощения фундаментальных изгибного и валентного колебаний молекулы воды и независимых оценок констант димеризации. Согласно сделанной оценке интегральный вклад поглощения излучения димерами воды в континуум чистого водяного пара меняется от 70 до 40% в полосе 1600 см^{-1} и от 90 до 60% в полосе 3600 см^{-1} в температурном диапазоне от 279 до 351 К. Выявлена слабая температурная зависимость остаточного (после вычитания модельного вклада димеров) континуального поглощения, природа которого пока неизвестна. Сопоставление результатов, полученных для каждой из исследуемых полос, позволяет сделать предположение о единой природе этого поглощения для обеих полос. Слабая температурная зависимость остаточного поглощения может свидетельствовать о вкладе крыльев сильных линий мономера воды в континуум водяного пара.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

1. Rubens H., Aschkinass E. Beobachtungen über absorption und emission von wasserdampf und kohlenstoffsäure im ultraroten spectrum // Ann. Phys. 1898. V. 300. P. 584–601.
2. Hettner G. Über das ultrarote absorptionsspektrum des wasserdampfes // Ann. Phys. 1918. V. 360. P. 476–496.
3. Elsasser W.M. Far infrared absorption of atmospheric water vapor // Astrophys. J. 1938. V. 87. P. 497–507.
4. Burch D.E. Investigation of the Absorption of Infrared Radiation by Atmospheric Gases. Semiannual Technical Report N U-4784. Aeronutronic Division, Philco Ford Corporation, Aeronutronic Report. 1971.

5. Bignell K.J. The water-vapour infra-red continuum // Q. J. R. Meteorol. Soc. 1970. V. 96. P. 390–403.
6. Varanasi P., Chou S., Penner S.S. Absorption coefficients for water vapor in the 600 – 1000 cm^{-1} region // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1968. V. 8. P. 1537–1541.
7. Roberts R.E., Selby J.E.A., Biberman L.M. Infrared continuum absorption by atmospheric water vapor in the 8 – 12 - μm window // Appl. Opt. 1976. V. 15, N 9. P. 2085–2090.
8. Elsasser W.M. Note on atmospheric absorption caused by the rotational water band // Phys. Rev. J. 1938. V. 53. P. 768.
9. Теорогов С.Д., Несмелова Л.И. Радиационные процессы в крыльях полос атмосферных газов // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. океана. 1976. Т. 12, № 6. С. 627–633.
10. Поберовский А.В. Исследование полос поглощения водяного пара ($1,38$ и $1,87$ $\mu\text{м}$) при повышенных давлениях и температурах // Проблемы физики атмосферы. 1976. № 13. С. 81–87.
11. Burch D.E. Absorption by H_2O in narrow windows between 3000 – 4200 cm^{-1} (AFGL-TR-85-0036). 1985. 37 p.
12. Viktorova A.A., Zhevakin S.A. Absorption of microradiowaves in air by water vapor dimers // Rep. Acad. Sci. USSR. 1966. V. 171. P. 1061–1064.
13. Penner S.S., Varanasi P. Spectral absorption coefficients in the pure rotation spectrum of water vapour // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1967. V. 7. P. 687–690.
14. Vigin A.A. Water vapor continuous absorption in various mixtures: Possible role of weakly bound complexes // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2000. V. 64. P. 25–40.
15. Vigin A.A. Bimolecular absorption in atmospheric gases // Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere. Dordrecht: Springer, 2003. P. 23–47.
16. Ptashnik I.V., Smith K.M., Shine K.P., Newnham D.A. Laboratory measurements of water vapour continuum absorption in spectral region 5000 – 5600 cm^{-1} : Evidence for water dimers // Q. J. R. Meteorol. Soc. 2004. V. 130. P. 2391–2408.

17. Ptashnik I.V. Evidence for the contribution of water dimers to the near-IR water vapour self-continuum // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2008. V. 109. P. 831–852.
18. Третьяков М.Ю., Кошелев М.А., Серов Е.А., Паршин В.В., Одинова Т.А., Бубнов Г.М. Димер воды и атмосферный континуум // Успехи физ. наук. 2014. Т. 184, № 11. С. 1199–1215.
19. Serov E.A., Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Semenov V.E. On the origin of the water vapor continuum absorption within rotational and fundamental vibrational bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 193. P. 1–12.
20. Богданова Ю.В., Клиmeshина Т.Е., Родимова О.Б. Поглощение в крыльях полос водяного пара и нарушение длинноволнового приближения для центров масс молекул // Оптика атмосф. и океана. 2016. Т. 29, № 10. С. 805–815; Bogdanova Yu.V., Klimeshina T.E., Rodimova O.B. Dimer Absorption within water vapor bands in the IR region // Atmos. Ocean. Opt. 2020. V. 33, N 2. P. 134–140.
21. Shine K.P., Ptashnik I.V., Radel G. The water vapour continuum: Brief history and recent developments // Surv. Geophys. 2012. V. 33, N 3–4. P. 535–555.
22. Пташник И.В. Континуальное поглощение водяного пара: краткая предыстория и современное состояние проблемы // Оптика атмосф. и океана. 2015. Т. 28, № 5. С. 443–459. DOI: 10.15372/AOO20150508.
23. Ptashnik I.V., Klimeshina T.E., Solodov A.A., Vigin A.A. Spectral composition of the water vapour self-continuum absorption within 2.7 and 6.25 μm bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2019. V. 228. P. 97–105.
24. Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigin A.A. Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112, N 8. P. 1286–1303.
25. Kjaergaard H.G., Garden A.L., Chaban G.M., Gerber R.B., Matthews D.A., Stanton J.F. Calculation of vibrational transition frequencies and intensities in water dimer: Comparison of different vibrational approaches // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112, N 18. P. 4324–4335.
26. Kuyanov-Prozument K., Choi M.Y., Vilesov A.F. Spectrum and infrared intensities of OH-stretching bands of water dimers // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 014304(1–7).
27. Bouteiller Y., Perchard J.P. The vibrational spectrum of $(\text{H}_2\text{O})_2$: Comparison between anharmonic *ab initio* calculations and neon matrix infrared data between 9000 and 90 cm^{-1} // Chem. Phys. 2004. V. 305, N 1–3. P. 1–12.
28. Третьяков М.Ю., Серов Е.А., Одинова Т.А. Равновесное термодинамическое состояние водяного пара и столкновительное взаимодействие молекул // Изв. вузов. Радиофиз. 2011. Т. 54, № 10. С. 778–796.
29. Leforestier C. Water dimer equilibrium constant calculation: A quantum formulation including metastable states // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 074106.
30. Ruscic B. Active thermochemical tables: Water and water dimer // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117, N 46. P. 11940–11953.
31. Scribano Y., Goldman N., Saykally R.J., Leforestier C. Water dimers in the atmosphere III: Equilibrium constant from a flexible potential // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 5411–5419.
32. Rocher-Casterline B.E., Ch'ng L.C., Mollner A.K., Reisler H. Communication: Determination of the bond dissociation energy (D_0) of the water dimer, $(\text{H}_2\text{O})_2$, by velocity map imaging // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 211101(1–4).
33. Buryak I., Vigin A.A. Classical calculation of the equilibrium constants for true bound dimers using complete potential energy surface // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. P. 234304(1–8).
34. Третьяков М.Ю. Высокоточная резонаторная спектроскопия атмосферных газов в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн. Нижний Новгород: ИПФ РАН, 2016. 320 с.
35. Buck U., Huisken F. Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters // Chem. Rev. 2000. V. 100, N 11. P. 3863–3890.
36. Birk M., Wagner G, Loos J., Shine K.P. 3 μm water vapor self- and foreign-continuum: New method for determination and new insights into the self-continuum // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 253. P. 107134.
37. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gama-che R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 3–69.
38. Leforestier C., Tipping R.H., Ma Q. Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption. II. Dimers and collision-induced absorption // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 164302(1–14).
39. Hill T.L. Statistical Mechanics. New York: McGraw-Hill, 1956. 152 p.
40. Stogryn D.E., Hirschfelder J.O. Contribution of bound, metastable, and free molecules to the second virial coefficient and some properties of double molecules // J. Chem. Phys. 1959. V. 31, N 6. P. 1531–1545.

A.A. Simonova, I.V. Ptashnik. Water dimer contribution to the water vapor self-continuum absorption in fundamental bending and stretching bands.

The nature of the water vapor self-continuum absorption is investigated within fundamental bending and stretching bands at 279–351 K. The integral contribution of the water dimer absorption to the experimental water vapor continuum is preliminary estimated based on the available spectroscopic information as 70–40% in the 1600 cm^{-1} band and 90–60% in the 3600 cm^{-1} band; the inverse temperature dependence is shown. The analysis of the temperature dependences of the continuum absorption and its components indicates the probable contribution of the water monomer line wings to the continuum along with the absorption by water dimers.