

Поглощение димерами воды в ИК-полосах водяного пара при различных температурах

О.Б. Родимова✉*

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

Поступила в редакцию 4.07.2022 г.;
после доработки 24.08.2022 г.;
принята к печати 10.01.2022 г.

Рассмотрены вклады поглощения стабильными димерами в полосах 1600 и 8800 см⁻¹ спектра водяного пара в континуальное поглощение, находимые как разность между экспериментальными данными и данными расчета по асимптотической теории крыльев линий с учетом нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул. Вклад стабильных димеров в поглощение сравним с вкладом, обусловленным всеми другими парными взаимодействиями, и уменьшается с ростом температуры. Оценены константы равновесия реакции образования димеров исходя из температурной зависимости классического потенциала взаимодействия молекул воды, описывающего температурное поведение второго вириального коэффициента.

Ключевые слова: ИК-спектр водяного пара, континуальное поглощение, димеры водяного пара, длинноволновое приближение; IR water vapor spectrum, continuum absorption, water vapor dimer, longwave approximation.

Введение

В последнее время в литературе активно обсуждается вопрос о роли поглощения димерами воды (или «димерного поглощения») в континуальном поглощении водяного пара. Так, в работах [1, 2] было показано, что димерные полосы могут быть выделены из измерений континуального поглощения в пределах полос водяного пара. Эти выводы были получены с использованием модельного квантово-механического спектра димерного поглощения [3, 4] и статистического разбиения парных состояний в фазовом пространстве на основе расчета классических траекторий [5]. Далее в ряде публикаций (см., например, [6, 7]) на основе этих представлений модельное поглощение стабильными и квазистабильными димерами было рассчитано в континуальном поглощении в пределах полос поглощения водяного пара 1600, 3700, 8800 и 10600 см⁻¹. Несколько иной подход к описанию димерного поглощения предложен в [8, 9]. Результаты [2, 8, 9] для полос 1600 и 3700 см⁻¹ показывают качественное согласие, но различны в оценке величины димерного пика. Ни тот ни другой расчет не являются расчетами *ab initio*.

В недавней работе [10] была предложена полумпирическая модель димерного поглощения для атмосферных расчетов, параметры которой — константы равновесия для реакций образования стабильных

и квазистабильных димеров. Эти параметры находятся в предположении, что извлеченное из эксперимента континуальное поглощение целиком определяется поглощением стабильных и квазистабильных димеров. Кроме того, в [10] приведены результаты измерений континуального поглощения в пределах ИК-полос H₂O 8800 и 10600 см⁻¹ при температурах 398 и 431 К. В [11] рассмотрены имеющиеся данные по континуальному поглощению во вращательной полосе H₂O и расчеты континуального поглощения по предложенной модели.

Асимптотическая теория крыльев линий (АТКЛ [12, 13]) также дает возможность косвенно судить о величине ожидаемого димерного поглощения. Выражение для коэффициента поглощения получается в АТКЛ из его общего выражения через функцию корреляции путем вывода кинетического уравнения для функции, определяющей коэффициент поглощения. Коэффициент поглощения, полученный на основе АТКЛ при подгонке модели к экспериментальным данным по континууму, учитывает все парные взаимодействия, кроме приводящих к образованию стабильных димеров. Понятно, что разность между экспериментальными значениями коэффициента поглощения и рассчитанными по АТКЛ включает в себя поглощение стабильными димерами. В длинноволновом крыле вращательной полосы разность между измерениями [14] и расчетом по АТКЛ с контуром, описывающим континуальное поглощение в окне 8–12 мкм, совпала с поглощением стабильными димерами, оцененным квантово-механи-

* Ольга Борисовна Родимова (rod@iao.ru).

чески. В [15] таким же образом на основе АТКЛ были проведены оценки димерного поглощения в пределах других ИК-полос H_2O : 1600, 3700, 5400, 7200, 10600 см^{-1} .

В настоящей работе были произведены расчеты на основе АТКЛ с использованием экспериментальных данных [10] с целью определить вклад стабильных димеров в поглощение в пределах указанных полос. Хотя результаты оценки димерного поглощения в [10] были приемлемыми, соответствующие константы димеризации оказались далеки от имеющихся в литературе. Более точный расчет, учитывающий отказ от длинноволнового приближения для центров масс молекул при поглощении в крыльях, приводит к оценкам констант димеризации, близким к традиционным значениям. В работе кратко излагается версия расчета коэффициента поглощения, учитывающая появление длинных траекторий при нерезонансном поглощении, приводятся результаты расчета коэффициента поглощения по АТКЛ при разных температурах, оцениваются димерное поглощение и температурная зависимость константы равновесия для реакций образования стабильных димеров.

1. О длинноволновом приближении для центров масс молекул

Теория контура спектральных линий издавна является традиционным разделом спектроскопии. Решение этой сложной теоретической проблемы стало возможным в предположении резонансного поглощения кванта ($\Delta\omega = |\omega - \omega_0|$, где ω_0 — частота центра линии; ω — частота поля, $\omega \sim \omega_0$). Успехи теории на этом пути были настолько многочисленны, что долгое время вопрос о границах применимости резонансного приближения даже не возникал. Однако по мере накопления экспериментальных данных в крыльях линий и полос поглощения выяснилось, что проблема крыльев спектральных линий отличается от проблемы резонансного поглощения и физически, и математически.

Так, в резонансном случае молекула взаимодействует с излучением между столкновениями, мгновенное столкновение восстанавливает равновесное состояние и статистическая ситуация характеризуется временем между столкновениями $\tau_{\text{collision}}$. В нерезонансном случае молекула поглощает квант во время столкновения; чтобы снова поглотить квант той же частоты, она должна потерять энергию в процессе нескольких столкновений. Так что статистическая ситуация при поглощении в крыле характеризуется временем между столкновениями данного типа (приводящими к поглощению света одной и той же частоты) $\tau_{\text{drift}}(\Delta\omega)$ (временем дрейфа), причем $\tau_{\text{drift}}(\Delta\omega) > \tau_{\text{collision}}$.

Если в резонансном случае события, ведущие к уширению линии, происходят в одном элементарном объеме ΔV (в длинноволновом приближении размеры ΔV много меньше длины световой волны λ), то в нерезонансном молекула за время дрейфа мо-

жет покинуть элементарный объем, нарушая тем самым длинноволновое приближение для центров масс. Отказ от длинноволнового приближения для центров масс молекул (при сохранении его для внутримолекулярных переменных) приводит к выражению для коэффициента поглощения в крыльях, в котором появляются дополнительные операторы, связанные с волновым вектором поля и координатами центра масс [16]:

$$\kappa(\omega) = N \frac{4\pi\omega}{c\hbar} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] \times \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \text{Tr} S(t) M D_r \rho S^{-1}(t) M D_r^{-1} A, \quad (1)$$

$$D_r = e^{i\frac{\omega}{c}(\mathbf{k}_0 \mathbf{r})}, \quad A = \int_{(\Delta V)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (2)$$

где $\mathbf{x}$ — пространственная переменная; $\mathbf{k}_0$ — орт волнового вектора поля; $\mathbf{r}$ — координата центра масс активной молекулы; N — число активных (взаимодействующих с полем) молекул в объеме ΔV ; M — оператор дипольного момента молекулы, взаимодействующей с полем; $S(t)$ — оператор эволюции для задачи с квантовым гамильтонианом H , описывающим N молекул в объеме ΔV ; ρ — матрица плотности для задачи с гамильтонианом H . Переход к традиционному варианту происходит при

$$D_r = 1, \quad A = 1, \quad \frac{\omega}{c} |\mathbf{k}_0 \mathbf{r}| \ll 1. \quad (3)$$

Положим, в качестве приближения, что в процессе перехода из начального в конечное состояние при поглощении кванта движение молекулы происходит согласно законам диффузии [12]. При этом нужно исключить из рассмотрения в течение этого времени те столкновения, которые приводят к поглощению кванта частоты ω , т.е. к поглощению в крыле. Для этого R_j должно превосходить некое $R(\Delta\omega)$. Время между столкновениями такого типа

$$\tau_i(\Delta\omega) = \left\{ 2\pi N v \int_0^{R_i(\Delta\omega)/\alpha} dR R \exp\left(-\frac{V(R)}{kT}\right) \right\}^{-1}. \quad (4)$$

В результате в выражении для коэффициента поглощения появляется дополнительный множитель

$$\Phi_i = \exp\left(-D \tau_i \frac{\omega^2}{c^2}\right), \quad (5)$$

где τ_i — время между столкновениями определенного типа; D — коэффициент диффузии поглощающих молекул в рассматриваемой смеси; v — относительная скорость сталкивающихся молекул; α — параметр. Расчет коэффициента поглощения в диффузионном приближении был выполнен для интервалов 8–12 и 3–5 мкм водяного пара и для интервала 4,3 мкм CO_2 [17, 18].

2. Схема расчета коэффициента поглощения в АТКЛ

Различие способов расчета коэффициента поглощения в длинноволновом приближении для центров масс и при отказе от него требует некоторых пояснений. Прежде всего, напомним, что кинетические уравнения для произвольных частот и выражение коэффициента поглощения при больших смещенных частотах получены в АТКЛ в полуклассическом представлении [19], когда движение центров масс полагается классическим, в то время как для внутримолекулярных движений сохраняется квантовое описание. Это естественным образом приводит к возникновению двух потенциалов межмолекулярного взаимодействия (ММВ) — классического и квантового, причем классический может быть выражен через квантовый посредством процедуры усреднения последнего по квантовым переменным. Такая процедура достаточно сложна, и мы отдали предпочтение параметрическому заданию потенциалов ММВ, по возможности находя значениям параметров физическое подтверждение. Кроме того, принятая стратегия до сих пор была достаточно точной для объяснения основных закономерностей частотного и температурного поведения коэффициента поглощения в крыльях линий и полос (см. [12, 13]).

Таким образом, параметрами расчета в АТКЛ являются параметры классического и квантового потенциалов. Классический потенциал V при нормальной температуре, как правило, известен из других измерений. Чаще всего он берется в виде потенциала Леннарда-Джонса с параметрами ϵ , σ зависящими от температуры (ϵ — глубина потенциальной ямы; $r_{\min} = \sigma\sqrt{2}$ — положение минимума). Далее схема расчета в АТКЛ содержит подгонку параметров квантового потенциала a , C_a , D_a до совпадения экспериментальных значений коэффициента поглощения с расчетными. Величина U на самом деле представляет собой разность квантовых энергий взаимодействия сталкивающихся молекул, находящихся в разных колебательных состояниях. Так как квантовый потенциал от температуры не зависит, то при имеющихся данных о коэффициенте поглощения при другой температуре производится подгонка параметров классического потенциала при этой температуре:

$$\begin{aligned} V(\epsilon_0, \sigma_0, T_0) &\Rightarrow U(a, C_a, D_a) \rightarrow \\ &\rightarrow V(\epsilon_1, \sigma_1, T_1), \dots, V(\epsilon_2, \sigma_2, T_2). \end{aligned} \quad (6)$$

Определенные таким образом параметры классического потенциала регулярно зависят от температуры (как правило, ϵ уменьшается, а σ увеличивается с ростом температуры), что дает возможность оценивать коэффициент поглощения для температур, отсутствующих в эксперименте. Эта схема была неоднократно с успехом реализована для поглощения H_2O , CO и CO_2 в разных спектральных интервалах. К ее выявившимся недостаткам следует

отнести неоднозначность процедуры: при задании в качестве исходных других значений параметров классического потенциала $V(\epsilon'_0, \sigma'_0, T_0)$ получившаяся цепочка (6) снова приведет к успешному описанию закономерностей поглощения. Кроме того, в случае CO_2 один и тот же классический потенциал описывал температурную зависимость коэффициента поглощения в крыльях разных полос. В случае же водяного пара такого единства достичь не удалось. Возможность устранения неоднозначности связана с тем, что классический потенциал появляется в описании не только поглощения, но и других физических процессов. Наиболее просто с ним связан второй вириальный коэффициент $B(T)$ в уравнении состояния. Естественным шагом является использование в качестве исходного потенциала $V(\epsilon_0, \sigma_0, T_0)$, описывающего температурное поведение второго вириального коэффициента. При этом в цепочке (6) остается лишь подгонка параметров квантового потенциала, попутно нивелируя вопрос о физическом смысле параметров потенциала классического. Заметим, что вопрос о физическом смысле параметров квантового потенциала может быть разрешен либо путем расчетов *ab initio* выражений для этих параметров через операторы Меллера [20], либо путем сравнения их с разностью квантовых энергий взаимодействия сталкивающихся молекул, полученной из экспериментов и расчетов, не связанных с поглощением. Такое сравнение было до сих пор возможно только для системы $\text{CO}-\text{Ar}$, и оно дало положительный результат [21].

3. Димерное поглощение H_2O при отказе от длинноволнового приближения для центров масс молекул

Как упоминалось выше, разность между экспериментальными и рассчитанными по АТКЛ значениями коэффициента поглощения должна включать в себя поглощение стабильными димерами. Это обстоятельство использовалось нами для оценки димерного поглощения в ряде работ, в том числе в [15], где для всех полос использовался контур спектральной линии, полученный при описании данных Берча [22] в области $2000-3000 \text{ см}^{-1}$ и показывающий удовлетворительное согласие с данными CRDS-измерений [23–26] между другими полосами водяного пара. В качестве $V(\epsilon_0, \sigma_0, T_0)$ при $T_0 = 296 \text{ K}$ был взят потенциал Леннарда-Джонса с $\epsilon_0/k = 560 \text{ K}$ и $\sigma_0 = 2,71 \text{ Å}$. По этой же схеме (6) было посчитано континуальное поглощение в области 8800 см^{-1} и оценено поглощение стабильными димерами (рис. 1).

Как видно из рис. 1, вклад стабильных димеров в поглощение является существенным и, по крайней мере, сравнимым с величиной поглощения, обусловленного далекими крыльями и взаимодействиями, не приводящими к образованию стабильных димеров. Также показаны положения центров некоторых полос поглощения стабильных димеров, полученные

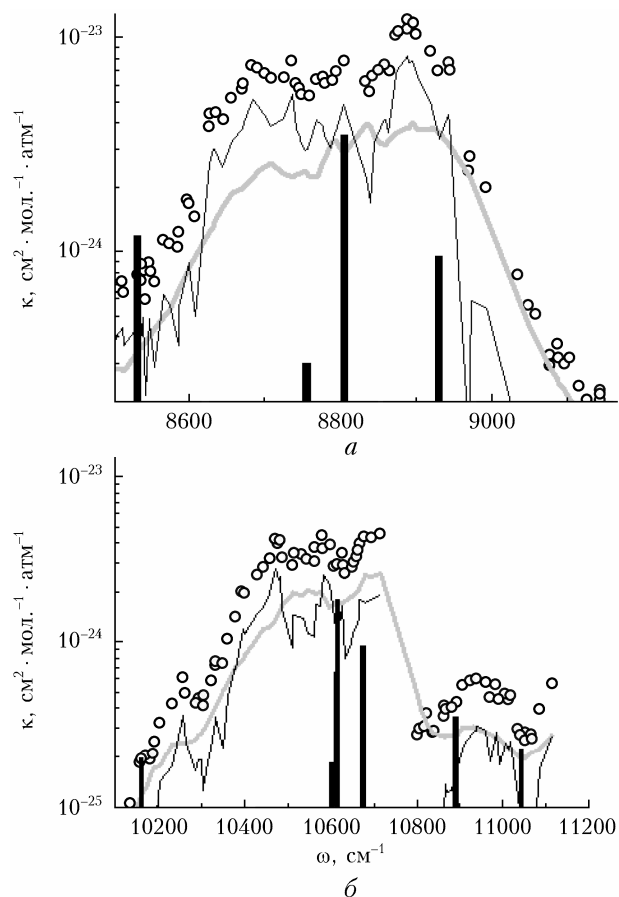


Рис. 1. Коэффициент непрерывного поглощения при $T = 398$ К в интервалах спектра 8500–9200 (a) и 10200–11200 см^{-1} (b) водяного пара: точки — эксперимент [10], серая кривая — расчет по АТКЛ, черная кривая — связанные димеры, черные стики — положения центров димерных полос согласно квантово-механическим расчетам [27]

из квантово-механических расчетов. Они частично совпадают с максимумами кривых поглощения для стабильных димеров.

Как говорилось выше, согласованное изменение параметров классического и квантового потенциалов в цепочке (6) приводило к нужному поведению коэффициента поглощения в зависимости от частоты и температуры. Оказалось, однако, что если в $V(\epsilon_0, \sigma_0, T_0)$ используются параметры, дающие верный второй вириальный коэффициент при T_0 , и далее находится квантовый потенциал, то на следующей итерации получается классический потенциал, не воспроизводящий температурную зависимость второго вириального коэффициента, а следовательно, и температурную зависимость константы равновесия реакции образования стабильного димера воды. Это означает, что в расчете коэффициента поглощения должен фигурировать фактор, который до сих пор не принимался во внимание. Мы предполагаем, что таким фактором является нарушение длинноволнового приближения для центров масс молекул.

Расчет, принимающий во внимание нарушение длинноволнового приближения для центров масс молекул (см. (1)–(5)), достаточно трудоемок и был

пока выполнен только для двух спектральных интервалов 8–12 и 3–5 $\mu\text{м}$ водяного пара [17, 18], причем в последнем случае подгонка параметров осуществлялась к Фурье-измерениям в крыле полосы 6 $\mu\text{м}$ при разных температурах [28]. В работе [2] имеются данные по непрерывному поглощению в пределах полосы 6 $\mu\text{м}$ при $T = 296, 330$ и 351 К. Расчеты [18] были продолжены на область полосы 6 $\mu\text{м}$ и использованы для оценки поглощения стабильными димерами. Результаты показаны на рис. 2. Величина разности между экспериментальным континуумом и расчетом АТКЛ демонстрирует явное уменьшение с ростом температуры, что ассоциируется с относительным уменьшением количества димеров. Однако эта величина не полностью исчерпывает непрерывное поглощение при 296 К, что наводит на мысль, что она содержит не только поглощение стабильными димерами, но, возможно, и другими кластерами.

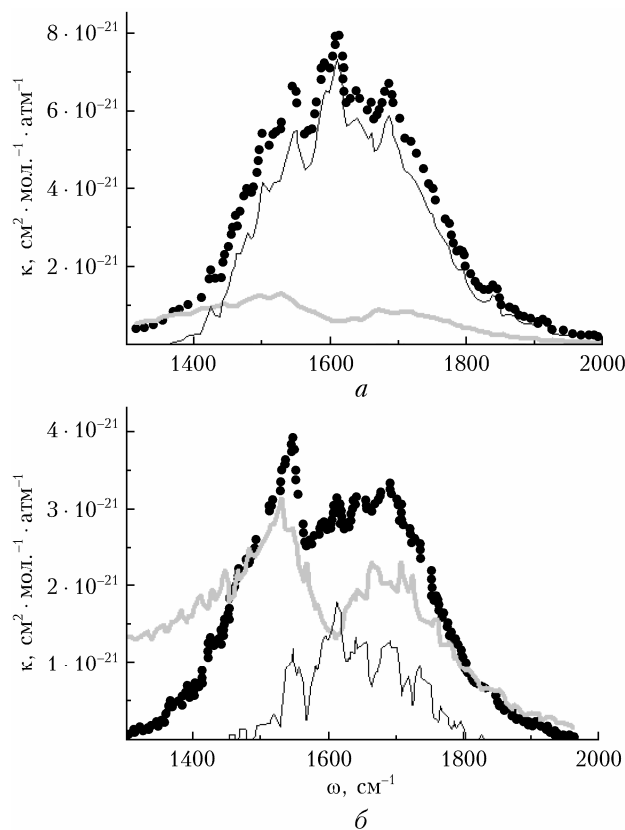


Рис. 2. Коэффициент непрерывного поглощения водяного пара в интервале спектра 1300–2000 см^{-1} при $T = 296$ (a) и 350 К (b): точки — эксперимент [2], серая кривая — расчет по АТКЛ с нарушением длинноволнового приближения для центров масс молекул, черная кривая — связанные димеры

Как уже упоминалось, расчет АТКЛ с учетом нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул был выполнен лишь для двух интервалов в спектре H_2O , причем в интервале 3–5 $\mu\text{м}$ — с подгонкой к данным Фурье-измерений. Чтобы оценить вклад димеров в полосах 1,8; 1,13 $\mu\text{м}$ и т.д., нужны данные по поглощению в крыльях

этих полос для подгонки параметров расчета (см. (1)–(5)). Кроме того, желательно провести расчет АТКЛ с учетом нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул в интервале 3–5 мкм с подгонкой к данным Берча. Так как контур АТКЛ, полученный по схеме (6) с подгонкой к данным Берча в интервале 3–5 мкм, оказался приемлем для расчета коэффициента континуального поглощения в диапазоне от 2000 до 10000 см⁻¹ [29], то можно было бы надеяться на сохранение этих свойств и при учете нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул. Пока же мы использовали результаты расчета [18] для оценки поглощения димерами в пределах полосы 8800 см⁻¹ в надежде, что относительные величины различных вкладов в поглощение сохраняются при более точном расчете.

Мы видим на рис. 3, что относительное поглощение стабильными димерами уменьшается с ростом температуры, хотя и составляя существенную долю полного континуального поглощения. Можно

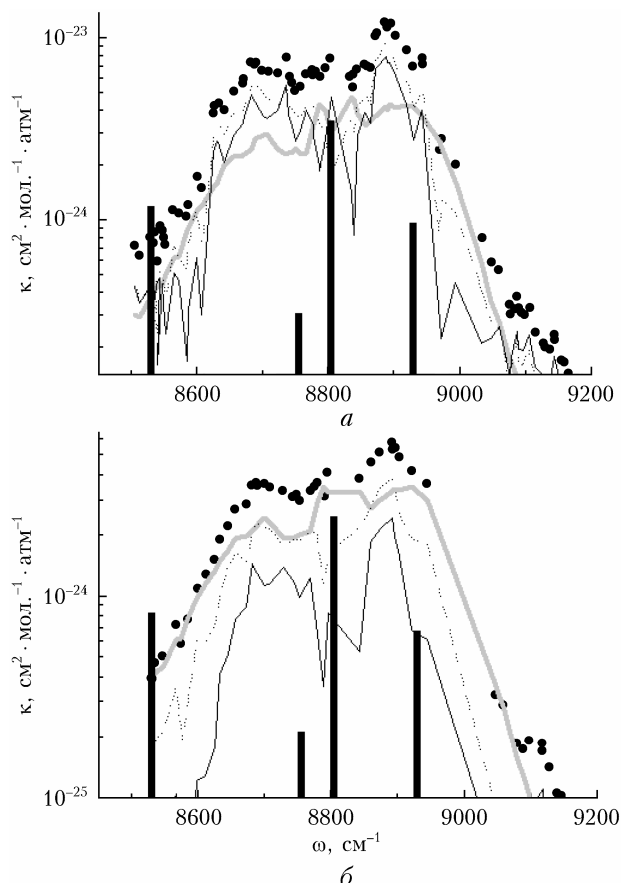


Рис. 3. Коэффициента континуального поглощения водяного пара в интервале спектра 8500–9200 см⁻¹ при $T = 389$ (а) и 430 К (б): точки — эксперимент [10], серая кривая — расчет по АТКЛ с нарушением длинноволнового приближения для центров масс молекул, черная кривая — связанные димеры, стики — вычисленные квантово-механически положения центров полос димеров [27], точечные кривые — разность между экспериментальным континуумом и поглощением стабильными и квазистабильными димерами [10]

снова отметить, что разность между расчетом АТКЛ и экспериментальным континуумом, вероятно, включает в себя поглощение не только стабильными димерами, но и другими ассоциатами, не связанными со столкновениями двух молекул H₂O. Об этом же может говорить и разность между экспериментальным континуумом и вычисленным в [10] совокупным димерным поглощением, показанным точечной кривой на рис. 3. Анализ упомянутых разностей может помочь определить составные части континуального поглощения, которое оказывается все более сложным по мере прояснения деталей измерений и расчетов.

Расчет коэффициента поглощения водяного пара на основе АТКЛ с учетом нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул и с параметрами классического потенциала, соответствующими второму вириальному коэффициенту [17], позволяет оценить константу равновесия реакции образования стабильного димера K_p исходя из полученных значений второго вириального коэффициента в зависимости от температуры. Рис. 4 показывает результат оценки, который оказывается близок к традиционным значениям [30, 31]. На рис. 4 добавлены также значения K_p , полученные из анализа некоторых экспериментальных данных [32–35]. В модели континуального поглощения, предложенной в [10], параметрами являются константа равновесия для реакций образования стабильных димеров и эффективная константа равновесия для квазистабильных димеров. Эффективной второй константа была названа в [10] в связи с тем, что именно она обуславливала значительное превышение полной константы димеризации (т.е. стабильных и метастабильных димеров) над константой димеризации, известной из совокупности литературных данных (рис. 4).

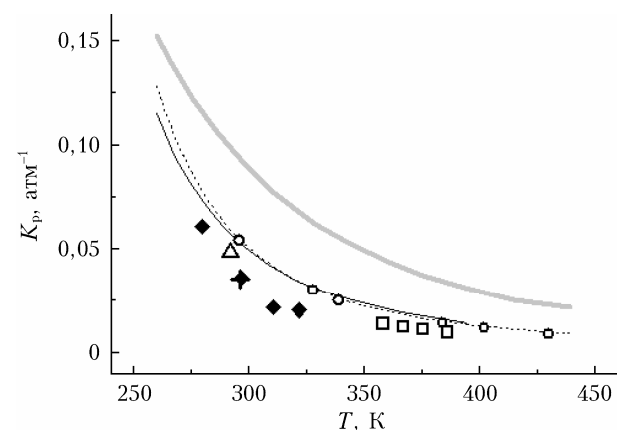


Рис. 4. Константа равновесия K_p реакции образования димера воды: черная кривая [30], пунктирная кривая [31], серая кривая — усредненные значения эффективной константы равновесия, полученные в [10], кружки — значения K_p , полученные в настоящей работе на основе температурного поведения классического потенциала взаимодействия молекул воды, описывающего температурное поведение второго вириального коэффициента [17] с учетом исключенного объема [30], квадраты — значения K_p , полученные в [32], треугольник — в [33], крест — в [34], ромбы — в [35]

Заключение

Выражение для коэффициента поглощения в АТКЛ включает две группы параметров, относящиеся к классическому и квантовому потенциалам межмолекулярного взаимодействия. Применявшаяся до сих пор схема расчета включала задание классического потенциала, как правило, при нормальной температуре $V(\epsilon_0, \sigma_0, T_0)$, нахождение параметров квантового потенциала при подгонке к экспериментальным значениям континуального поглощения и далее нахождение параметров классического потенциала при других температурах. Эта схема работала для полос H_2O и CO_2 в ИК-диапазоне. Следующим шагом было использование в качестве параметров классического потенциала $V(\epsilon, \sigma, T)$ значений, описывающих температурную зависимость второго вириального коэффициента. Однако в случае водяного пара включение в расчет такого классического потенциала не позволило описать температурную зависимость континуального поглощения. Это привело к предположению о существовании неучтенного физического обстоятельства, в качестве которого могло выступать нарушение длинноволнового приближения для центров масс молекул.

Учет нарушения длинноволнового приближения для центров масс молекул при расчете температурной зависимости коэффициента континуального поглощения был ранее произведен для спектральных интервалов 8–12 и 3–5 мкм. Здесь эти результаты были использованы для оценки доли димерного поглощения в континуальном поглощении и ее температурной зависимости. Было показано, что вклад поглощения стабильными димерами в континуальное поглощение водяного пара в ИК-области спектра в пределах полос поглощения является существенным, причем его роль уменьшается с ростом температуры. Константа равновесия реакции образования димера воды, следующая из расчетов с классическим потенциалом, согласующихся со вторым вириальным коэффициентом, близка к значениям, полученным другими авторами [30–35].

Список литературы

1. Пташник И.В. Димеры воды: «неизвестный» эксперимент // Оптика атмосфер. и океана. 2005. Т. 18, № 4. С. 359–362.
2. Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A. Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112. P. 1286–1303.
3. 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. P. 4324–4335.
4. Salmi T., Hanninen V., Garden A.L., Kjaergaard H.G., Tennyson J., Halonen L. Calculation of the O–H stretching vibrational overtone spectrum of the water dimer // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 6305–6312.
5. Lokshantov S.E., Ivanov S.V., Vigasin A.A. Statistical physics partitioning and classical trajectory analysis of the phase space in CO_2 –Ar weakly interacting pairs // J. Mol. Struct. 2005. V. 742. P. 31–36.
6. Пташник И.В. Континуальное поглощение водяного пара: краткая предыстория и современное состояние проблемы // Оптика атмосфер. и океана. 2015. Т. 28, № 5. С. 443–459.
7. Simonova A.A., Ptashnik I.V. Estimation of water dimers contribution to the water vapour continuum absorption within 0.94 and 1.13 μm bands // Proc. SPIE. 2016. V. 10035. P. 100350K-1–5.
8. 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.
9. Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Pirali O., Roy P. Water vapor continuum in the range of rotational spectrum of H_2O molecule: New experimental data and their comparative analysis // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 187. P. 116–123.
10. Simonova A.A., Ptashnik I.V., Elsey J., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M. Water vapour self-continuum in near-visible IR absorption bands: Measurements and semiempirical model of water dimer absorption // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 277, N 107957. P. 1–17.
11. Odintsova T.A., Koroleva A.O., Simonova A.A., Campargue A., Tretyakov M.Yu. The atmospheric continuum in the “terahertz gap” region (15–700 cm^{-1}): Review of experiments at SOLEIL synchrotron and modeling // J. Mol. Spectrosc. 2022. V. 386. P. 111603-1–111603-10.
12. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
13. Творогов С.Д., Родимова О.Б. Столкновительный контур спектральных линий. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2013. 196 с.
14. Богданова Ю.В., Родимова О.Б. Соотношение между поглощением мономерами и димерами водяного пара в пределах вращательной полосы H_2O // Оптика атмосфер. и океана. 2018. Т. 31, № 5. С. 341–348; Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B. Ratio between monomer and dimer absorption in water vapor within the H_2O rotational band // Atmos. Ocean. Opt. 2018. V. 31, N 5. P. 457–465.
15. Богданова Ю.В., Климешина Т.Е., Родимова О.Б. Димерное поглощение в ИК-полосах водяного пара // Оптика атмосфер. и океана. 2019. Т. 32, № 10. С. 801–807; 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.
16. Творогов С.Д. Проблема центров масс в задаче о контуре спектральных линий. I. Существование длинных траекторий // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22, № 5. С. 413–419; Tvorogov S.D. Problem of centers of mass within the problem of the contour of spectral lines. I. Existence of long trajectories // Atmos. Ocean. Opt. 2009. V. 22, N 3. P. 257–263.
17. Bogdanova J.V., Rodimova O.B. Role of diffusion in the violation of the long-wave approximation in line wings // Int. J. Quant. Chem. 2012. V. 112, N 17. P. 2924–2931.
18. Богданова Ю.В., Климешина Т.Е., Родимова О.Б. Поглощение в крыльях полос водяного пара и нарушение длинноволнового приближения для центров масс молекул // Оптика атмосфер. и океана. 2016. Т. 29, № 10. С. 805–815; Bogdanova Yu.V., Klimeshina T.E., Rodimova O.B. Water vapor line wing absorption and violation of the long-wave approximation for molecular

- centers of mass // *Atmos. Ocean. Opt.* 2017. V. 30, N 2. P. 111–122.
19. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
 20. Творогов С.Д., Родимова О.Б. Асимптотический и квазистатистический подходы в теории контура спектральной линии // *Оптика атмосф. и океана*. 2012. Т. 25, № 1. С. 31–45.
 21. Родимова О.Б. Коэффициент поглощения и межмолекулярные колебания в системе CO–Ar // *Оптика атмосф. и океана*. 2021. Т. 34, № 3. С. 164–168; Rodimova O.B. Absorption coefficient and intermolecular vibrations in the CO–Ar system // *Atmos. Ocean. Opt.* 2021. V. 34, N 4. P. 288–292.
 22. Burch D., Alt R. Continuum absorption by H₂O in the 700–1200 and 2400–2800 cm⁻¹ windows. Report N AFGL-TR-84-0128. Hanscom AFB, MA. 1984. 31 p.
 23. Lechevallier L., Vasilchenko S., Grilli R., Mondelain D., Romanini D., Campargue A. The water vapor selfcontinuum absorption in the infrared atmospheric windows: New laser measurements near 3.3 and 2.0 μm // *Atmos. Meas. Tech.* 2018. V. 11. P. 2159–2171.
 24. Campargue A., Kassi S., Mondelain D., Vasilchenko S., Romanini D. Accurate laboratory determination of the near-infrared water vapor self-continuum: A test of the MT_CKD model // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2016. V. 121. P. 13180–13203.
 25. Richard L., Vasilchenko S., Mondelain D., Ventrillard I., Romanini D., Campargue A. Water vapor selfcontinuum absorption measurements in the 4.0 and 2.1 μm transparency windows // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 201. P. 171–179.
 26. Mondelain D., Aradj A., Kassi S., Campargue A. The water vapour self-continuum by CRDS at room temperature in the 1.6 μm transparency window // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 381–391.
 27. Salmi T., Hämminen V., Garden A.L., Kjaergaard H.G., Tennyson J., Halonen L. Calculation of the O–H stretching vibrational overtone spectrum of the water dimer // *J. Phys. Chem. A*. 2008. V. 112. P. 6305–6312. DOI: 10.1021/jp800754y.
 28. Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapor self-continuum absorption in near-infrared windows derived from laboratory measurements // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. P. D163057.
 29. Климешина Т.Е., Родимова О.Б. Расчет континуального поглощения H₂O в ИК-диапазоне на основе измерений Берча // *Оптика атмосф. и океана*. 2019. Т. 32, № 8. С. 628–632.
 30. Lefoestier C. Water dimer equilibrium constant calculation: A quantum formulation including metastable states // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. P. 074106-1–8.
 31. Tretyakov M.Y., Serov E.A., Odintsova T.A. Equilibrium thermodynamic state of water vapor and the collisional interaction of molecules // *Radiophys. Quant. Electron.* 2012. V. 54. P. 700–716.
 32. Curtiss L.A., Frurip D.J., Blander M. Studies of molecular association in H₂O and D₂O vapors by measurement of thermal conductivity // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71, N 6. P. 2703–2711.
 33. Pfeilsticker K., Lotter A., Peters C., Bosch H. Atmospheric detection of water dimers via near-infrared absorption // *Science*. 2003. V. 300. P. 2078–2080.
 34. Nicolaisen F.M. IR absorption spectrum (4200–3100 cm⁻¹) of H₂O and (H₂O)₂ in CCl₄. Estimates of the equilibrium constant and evidence that the atmospheric water absorption continuum is due to the water dimer // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110. P. 2060–2076.
 35. Третьяков М.Ю., Кошелев М.А., Серов Е.А., Паршин В.В., Одинцова Т.А., Бубнов Г.М. Димер воды и атмосферный континуум // *Успехи физ. наук*. 2014. Т. 184, № 11. С. 1999–1215.

O.B. Rodimova. Absorption by water dimers in the water vapor IR spectra at different temperatures.

Contributions of stable dimers to the water continuum in the 1600 and 8800 cm⁻¹ bands are examined. They are found as the difference between experimental data and the calculation data within the asymptotic line wing theory taking into account the violation of the longwave approximation for the molecular centers of mass. The stable dimer contribution is close in value to the contribution due to all other pair interactions and decreases with an increase in temperature. The estimate of the equilibrium constant of the dimer formation reaction is derived proceeding from the temperature dependence of the classical interaction potential of water molecules describing the temperature behavior of the second virial coefficient.