

Соотношение между поглощением мономерами и димерами водяного пара в пределах вращательной полосы H_2O

Ю.В. Богданова¹, О.Б. Родимова^{2*}

¹Томский государственный педагогический университет
634041, г. Томск, пр. Комсомольский, 75

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 24.10.2017 г.

Контур спектральной линии, следующий из асимптотической теории крыльев линий с параметрами, которые получены путем подгонки к эксперименту в области 8–12 мкм, и описывающий спектральное и температурное поведение коэффициента поглощения водяного пара в этом интервале, использован для расчета поглощения в длинноволновом крыле вращательной полосы H_2O . Полученный в рамках этой теории коэффициент поглощения учитывает поглощение излучения в процессе столкновительного взаимодействия двух молекул воды, исключая поглощение стабильными димерами. Использование упомянутого контура в расчете коэффициента поглощения в области 14–200 cm^{-1} позволило выделить в континуальном поглощении, зафиксированном с помощью специального резонаторного спектрометра, долю, приходящуюся на поглощение стабильными димерами. Полученный спектр димерного поглощения соответствует спектрам димеров, рассчитанным квантово-механически и измеренным в других экспериментах.

Ключевые слова: водяной пар, димеры воды, крылья спектральных линий, микроволновое поглощение; water vapor, water dimers, spectral line wings, microwave absorption.

Введение

Дискуссия о природе континуума водяного пара продолжается в литературе уже много десятков лет. Основными остаются гипотезы либо о преобладающей роли далеких крыльев сильных спектральных линий, либо о поглощении димерами водяного пара. Оба фактора вносят свой вклад в поглощение, поэтому, чтобы продвинуться в решении этого вопроса, необходимы строгие расчеты поглощения и в том и в другом случае.

Для описания поглощения крыльями линий имеются строгие подходы [1–4], приводящие к выражениям для коэффициента поглощения при достаточно общих предположениях. Использование в них подгоночных параметров, необходимое на данной стадии, позволяет хорошо описывать экспериментальные данные по континуальному поглощению в окнах прозрачности. Строгие расчеты поглощения димерами сложны и пока немногочисленны, чтобы применять их для оценок поглощения в разных спектральных интервалах и при разных условиях эксперимента. В связи с этим при рассмотрении поглощения димерами чаще используют модельные представления (см., например, [5, 6]).

Существование димеров H_2O не подлежит сомнению, как и их возможная роль в поглощении. Од-

нако многолетние поиски спектральных подтверждений существования димеров H_2O в условиях, близких к атмосферным, оказывались безуспешными. Так, сообщение [7] о наблюдении димеров в атмосфере не было подтверждено. Попытки прямого измерения поглощения димерами воды в атмосфере вблизи 624 и 686 мкм [8], а также в полосах поглощения водяного пара 720, 820 и 940 мкм [9] закончились неудачей. В 2003 г. в работе [10] появляется сообщение о регистрации в атмосферных условиях (наземная трасса 18 км) пика поглощения, соответствующего димерной полосе в области 13340 cm^{-1} , полученной в расчетах [11]. Результаты этой работы, однако, были подвергнуты сомнению в [12], и существование такого пика не было подтверждено ни лабораторными измерениями [13], ни повторными измерениями [14], где его идентифицировали как слабый пик мономера. В [15] снова исследовалась область 750 нм с использованием улучшенной техники и уточненного списка линий (*line list*). Все обнаруженные линии можно было отнести к линиям мономера, хотя в исследуемых образцах концентрация димеров была на порядок выше, чем в атмосфере.

Следует отметить работу [16], в которой на основе лабораторных измерений континуума водяного пара [17] в области 3000–4200 cm^{-1} и результатов квантово-механических расчетов [18] были идентифицированы две димерные полосы вблизи 3600 и 3730 cm^{-1} . Измерения в этой области были повторены в [19] с теми же выводами, а в публикациях [6, 20]

* Юлия Вячеславовна Богданова (bogdanova.ju@mail.ru); Ольга Борисовна Родимова (rod@iao.ru).

измерения континуума и выделение в них полос поглощения, обусловленных димерами, были выполнены и для других полос водяного пара. Именно в этих работах спектр димера воды в водяном паре в равновесных условиях, близким к атмосферным, был идентифицирован впервые.

Успешным оказался также поиск линий димеров в миллиметровой области спектра. Авторы [21] при исследовании спектра водяного пара в области 145–270 ГГц, вне известных линий мономера, на фоне континуального поглощения обнаружили серию эквидистантных пиков, которые, по всей видимости, могут быть отнесены к группам вращательных переходов в димере водяного пара. Новые измерения поглощения H_2O в длинноволновом крыле вращательной полосы ($14\text{--}200\text{ см}^{-1}$) опубликованы в [22]. Поглощение в этой области не имеет ярко выраженной структуры. Однако если вычест из полного поглощения поглощение, обусловленное крыльями линий мономера, оставшееся поглощение обнаруживает структуру, которая может быть соотнесена с линиями димера воды в этой области спектра [23]. Таким образом появляется возможность получать спектральные проявления димеров в равновесных условиях из точных измерений полного поглощения водяным паром в ИК-области спектра и рассчитанного поглощения крыльями линий мономера.

Поглощение крыльями линий мономера в [23] и в настоящей работе рассматривается в рамках асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ) [3, 4]. Следует отметить, что теория крыльев линий (ее асимптотический вариант) получила свое название в то время, когда необходимо было объяснить закономерности поглощения между ИК-полосами основных атмосферных газов H_2O и CO_2 , отличные от таковых вблизи центров линий. В общих чертах это уже было сделано в [24]. В дальнейшем представления о природе этих закономерностей стали частью общей теории контура спектральных линий [3, 4]. Оказалось, что название «теория крыльев линий» не отражает пределов ее применимости и в рамках этой теории могут быть описаны некоторые особенности поглощения, которые сейчас принято рассматривать как присущие метастабильным (квазисвязанным) димерам.

Мы кратко остановимся на приближениях, используемых в асимптотической теории крыльев линий (разд. 1). В разд. 2 описан контур спектральной линии, позволяющий воспроизвести температурную и спектральную зависимости поглощения в интервалах между полосами поглощения. В разд. 3 обсуждаются особенности поглощения, рассматриваемые обычно в рамках димерного подхода, представлен контур линий, описывающий поглощение в интервале 8–12 мкм (коротковолновом крыле вращательной полосы H_2O), и его применение для описания экспериментов [21] в микроволновом диапазоне (длинноволновом крыле вращательной полосы). В разд. 4 рассмотрены эксперименты [22] в пределах вращательной полосы, позволяющие выделить спектр димеров на фоне поглощения крыльями линий.

1. Теория

Исследование процессов взаимодействия излучения с молекулярной средой в спектральных интервалах, где частота поглощаемого излучения далека от центров спектральных линий молекул, приводит к выводу о том, что события, сопровождающие поглощение на малых и больших смещенных частотах, требуют различного физического подхода. Приведем их схематическое описание.

Случай резонансного поглощения (на малых смещенных частотах) изучается давно и подробно описан в литературе. На участке свободного пробега молекула взаимодействует с полем, столкновение прерывает взаимодействие, буферная молекула выходит из столкновения возбужденной, а активная молекула снова готова к взаимодействию с полем.

Когда частота поля сильно отличается от резонансной, на участке свободного пробега молекула с полем не взаимодействует. Поглощение кванта происходит в момент сильного взаимодействия с буферной молекулой, причем поглощаемая частота, сравнимая с частотой поля, определяется энергией взаимодействия молекул. Чтобы снова оказаться способной поглотить квант той же частоты, молекула должна избавиться от возбуждения в серии последовательных столкновений (так называемый дрейф). Время дрейфа, как правило, значительно больше среднего времени между столкновениями. Адекватное описание такого процесса является проблемой контура линии при нерезонансном поглощении.

Проблема контура спектральной линии требует решения ряда задач, связанных с квантовой и статистической механикой. В АТКЛ удалось далеко продвинуться в решении этих задач в общем виде благодаря методу полуклассического представления [25], в котором часть переменных можно рассматривать классически, в то время как остальные переменные остаются квантовыми. В проблеме контура такое разделение оказалось плодотворным, особенно при описании нерезонансного поглощения. В качестве классической подсистемы были взяты координаты центров масс молекул, а описание взаимодействия сталкивающихся молекул осталось квантовым (см., например, [3, 4, 26]). Гамильтониан задачи после выделения взаимодействия активной молекулы с полем имеет вид

$$H_0 = H_1(x_1) + H_2(x_2) + T(p) + U(x_1, x_2, q), \quad (1)$$

где x — квантовые переменные, отвечающие квантовым подсистемам (взаимодействующим молекулам); q, p — квантовые переменные, для которых предполагается переход к классическому описанию; $U(x, q)$ — энергия взаимодействия подсистем. Классическими переменными предполагаются координаты и импульсы центра масс системы; $T(p)$ есть кинетическая энергия центра масс. Гамильтониан квантовой части задачи —

$$H_1(x_1) + H_2(x_2) + U(x, q(t)), \quad (2)$$

где $U(x, q(t))$ — квантовый потенциал межмолекулярного взаимодействия (ММВ). В классической части задачи

$$T(p) + V(q) \quad (3)$$

фигурирует классический потенциал ММВ $V(q)$, который связан с квантовым потенциалом $U(x, q(t))$ процедурой усреднения [3, 26]:

$$V(q) = \frac{1}{Z} \text{Tr}_x e^{-\frac{H_1(x_1) + H_2(x_2) + U(x, q)}{k\Theta}} U(x, q) \quad (4)$$

(Θ — температура; k — постоянная Больцмана). Матрица плотности содержит теперь классическую и квантовую части:

$$\rho = \rho^{(1)} \rho^{(2)} \rho_3 = \rho_{\text{quant}} F_{\text{cl}}(q, p), \quad (5)$$

$$\rho_{\text{quant}} = \rho^{(1)} \rho^{(2)} = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{H_1(x_1)}{k\Theta}} \frac{1}{Z_2} e^{-\frac{H_2(x_2)}{k\Theta}},$$

$$F_{\text{cl}}(q, p) = \frac{1}{Z_3} e^{-\frac{T(p) + V(q)}{k\Theta}}, \quad (6)$$

Z, Z_1, Z_2, Z_3 — нормировочные множители соответствующих матриц плотности.

В рамках этого подхода оказалось возможным записать кинетическое уравнение для контура линии [3, 4, 26], которое справедливо для произвольных смещенных частот. Его структура позволяет выделить члены, относящиеся к различным асимптотическим случаям, в самом уравнении. В случае малых смещенных частот может быть получено простейшее кинетическое уравнение для описания центральной части линии (см., например, [3, гл. 3, п. 5]).

2. Выражение для контура линии при больших смещенных частотах

В случае больших смещенных частот общее выражение для контура линии имеет достаточно сложный вид (см. [3, 4, 26]). Оно содержит собственные функции гамильтониана (2), матричные элементы оператора дипольного момента и сумму по стационарным точкам, появляющимся при асимптотической оценке интеграла по времени. Уравнение для стационарных точек имеет вид $\omega - \omega_{n_1 n_2} = \omega_{n_1 n_2 \alpha}(t)$, где индексы n_1, n_2 относятся к различным колебательным состояниям поглощающей свет молекулы, а величина $\omega_{n_1 n_2 \alpha}$ отвечает разности квантовых энергий ММВ молекул, находящихся в состояниях, связанных переходом $n_1 \rightarrow n_2$.

Чтобы сделать это выражение доступным для расчета, вводятся параметры, которые относятся только к потенциалам ММВ. Так, классический потенциал, определяющий движение центров масс, берется в виде потенциала Леннарда-Джонса с параметрами, зависящими от температуры. Они могут быть взяты из данных по второму вириальному коэффициенту. Информация о квантовых потенциалах содержится в разности энергий взаимодействия молекул в разных колебательных состояниях. Расчет этих энергий взаимодействия недоступен пока даже для простых систем типа H_2 – He . Поэтому мы применяем кусочную аппроксимацию разности энергий

взаимодействия молекул одночленами $|\omega - \omega_j| = (C_{a_i}/r_{a_i})^{a_i}$ с обратной зависимостью от межмолекулярного расстояния r_{a_i} . Параметры в этой аппроксимации определяются из подгонки рассчитанных значений коэффициента поглощения к измеренным. Использование аппроксимационных выражений для разности потенциалов ММВ позволяет привести выражение для коэффициента поглощения при больших смещенных частотах в случае одного одночлена к более простому виду:

$$\kappa_{a_i}^W(\omega) = I_j q_j D_{a_i} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_i}} \frac{1}{r_{a_i}} \int_0^{r_{a_i}} e^{-V(r, \Theta)/k\Theta} \frac{1}{\sqrt{r_{a_i}^2 - r^2}} r dr =$$

$$= I_j q_j D_{a_i} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_i}} F(r_{a_i}), \quad (7)$$

где I_j — интенсивность j -й линии; $q_j = \frac{\omega}{\omega_j} \frac{1 - \exp(-\hbar\omega/k\Theta)}{1 - \exp(-\hbar\omega_j/k\Theta)}$; $V(\Theta)$ — классический потенциал межмолекулярного взаимодействия.

Набор параметров (a_i, C_{a_i}, D_{a_i}) связан с квантовым потенциалом межмолекулярного взаимодействия.

Далекие расстояния в зависимости разности энергий от межмолекулярного расстояния отвечают малым частотам в зависимости контура линии от смещенной частоты. Понятно, что поведение потенциалов взаимодействия на разных расстояниях нельзя описать с помощью одного одночлена. Чем больший интервал частот рассматривается в задаче, тем больше одночленов необходимо. Таким образом, контур линии аппроксимируется в разных интервалах смещенных частот выражениями, связанными с различными одночленами (7); для центральной части используется лоренцевский контур. Описанный метод позволяет рассчитывать коэффициент поглощения в произвольном спектральном интервале, включающем большие смещенные частоты.

Качественная картина, рисуемая авторами димерной гипотезы относительно вклада бимолекулярных состояний (метастабильных, стабильных и свободных) в полное поглощение, основана на статистическом разбиении состояний молекулярных пар в фазовом пространстве.

Как видно, при расчете коэффициента поглощения определенных молекул в АТКЛ в функцию распределения входят как классический, так и квантовый потенциалы ММВ. При этом автоматически учитываются все парные взаимодействия поглощающей молекулы с остальными без их явного разбиения на отдельные вклады, за исключением тех, что отвечают наличию стабильных димеров. Последние должны рассматриваться как отдельные молекулы со своим спектром.

Аргументом в пользу этой точки зрения может служить расчет континуального коэффициента поглощения по АТКЛ в пределах полос поглощения с использованием параметров, определенных из подгонки модели в окнах прозрачности. Экспериментальные данные по континуальному поглощению

в пределах полос поглощения водяного пара 1400–1900, 3500–3900 и 5200–5500 см^{-1} имеются в работах [27–29]; там же приведены модельные оценки поглощения стабильными димерами в этих полосах. Оказалось, что разность между полным непрерывным и модельным димерным поглощениями близка к расчету по АТКЛ [30, 31]. Дополнительным аргументом в пользу этой точки зрения может также служить оценка относительной доли связанных и квазисвязанных димеров с помощью классического потенциала, используемого в АТКЛ (см., например, [30]). Такая оценка оказалась близкой к оценке, полученной на основе разбиения парных состояний в фазовом пространстве [6].

3. Континуальное поглощение водяным паром в длинноволновом крыле вращательной полосы

Обратимся к вращательной полосе водяного пара. Область коротковолнового крыла этой полосы – это известный интервал 8–20 $\mu\text{м}$ с большим вкладом континуального поглощения. Контур спектральной линии, описывающий температурную и спектральную зависимости коэффициента поглощения в коротковолновом крыле вращательной полосы H_2O (в окне прозрачности 8–20 $\mu\text{м}$), был получен в [32] путем подгонки параметров модели к эксперименту [33]. Поглощение в окнах прозрачности 3–5; 2,2–2,5; 1,5–1,8 $\mu\text{м}$ было рассмотрено в [30, 34]. При допущении, что все поглощение в этих интервалах обусловлено поглощением мономера, было получено хорошее согласие с экспериментальными данными, в том числе и с более ранними данными D.E. Burch (рис. 1) для коротковолнового крыла вращательной полосы.

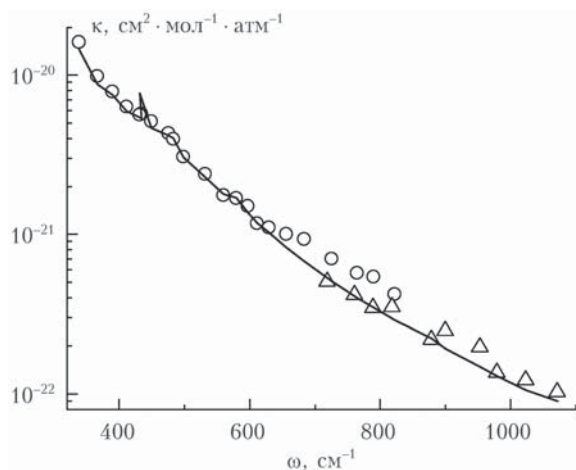


Рис. 1. Коэффициент поглощения водяного пара при самоуширении: кружки – экспериментальные данные Burch 1974 г.; треугольники – 1984 г.; кривая – расчет по АТКЛ с контуром [32]

Контур линии, описывающий поглощение в интервале 8–12 $\mu\text{м}$, показывает характерное поведение с экспоненциальным спадом при больших смещенных частотах и широким максимумом вплоть

до 500 см^{-1} , отвечающим превышению над лоренцевским контуром. Рис. 2, а демонстрирует поведение эффективной полуширины [35] на больших смещенных частотах, которая характеризует отклонение от лоренцевского контура, согласно данным разных авторов. На рис. 2, б приведено отклонение контура АТКЛ [32] от лоренцевского.

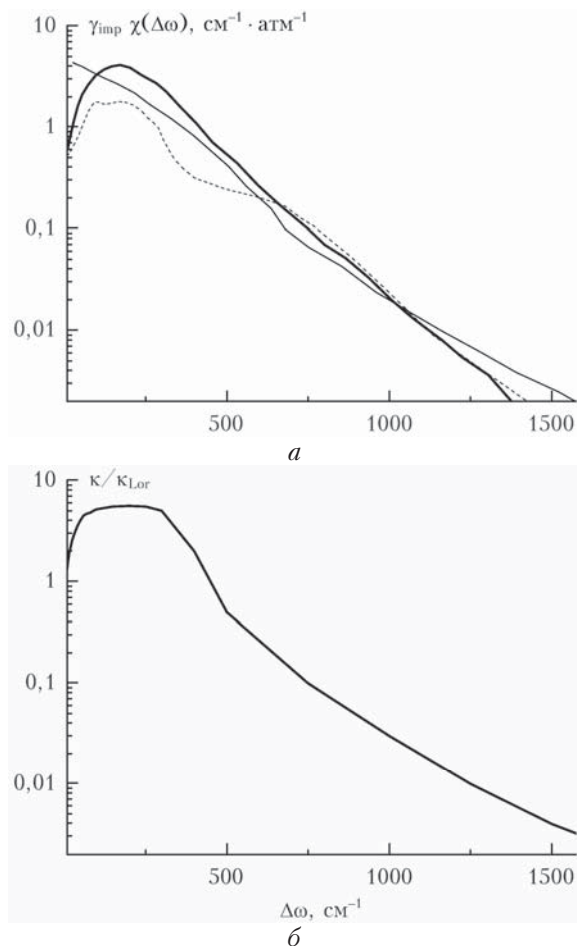


Рис. 2. Отклонение от лоренцевского контура $\kappa/\kappa_{\text{Lor}}$: средний эффективный параметр уширения ([35], рис. 7) (а): полужирная кривая – полученный из подгонки к эксперименту [36], тонкая кривая – полученный из эмпирического χ -фактора [37], пунктирная кривая – вычисленный согласно модели [38]; отклонение контура [32] от лоренцевского (б)

В длинноволновом крыле (миллиметровом диапазоне) тоже имеется избыточное поглощение, которое естественно называть континуальным. Его описание с помощью квазистатической теории крыльев линий [39] натолкнулось здесь на некоторые трудности. Кроме того, именно в этом спектральном интервале в эксперименте [21] была зарегистрирована последовательность пиков, принадлежащих вращательному спектру димеров. По оценкам авторов [21], примерно половина наблюдаемого нерезонансного поглощения относится к стабильным димерам.

Контур линии, найденный нами из подгонки параметров контура АТКЛ к эксперименту в спектральном интервале 8–12 $\mu\text{м}$ и хорошо описывающий

поглощение в коротковолновом крыле вращательной полосы, мы использовали для расчета поглощения в длинноволновом крыле. Выше уже замечено, что разность между полным поглощением и рассчитанным по АТКЛ должна представлять собой поглощение стабильными димерами. На рис. 3 представлены эта разность, полное поглощение и поглощение, рассчитанное по АТКЛ.

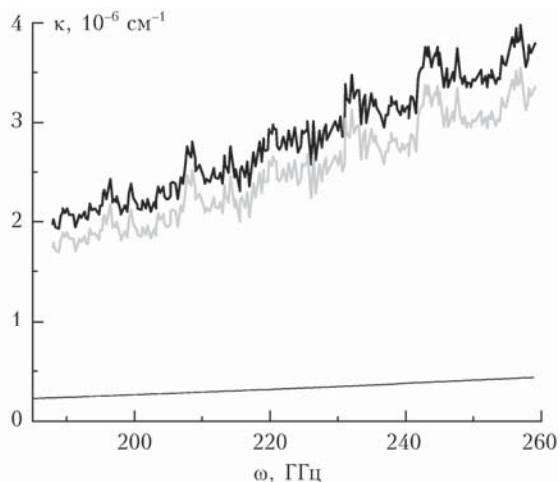


Рис. 3. Коэффициент непрерывного поглощения H_2O в области 195–260 ГГц ($\Theta = 296 \text{ K}$, $P = 12 \text{ мбар}$): черная кривая — экспериментальный коэффициент поглощения за вычетом локального вклада линий [21], рассчитанного с контуром Ван Флека–Вайскопфа; серая кривая — разность между полным экспериментальным коэффициентом поглощения и коэффициентом, рассчитанным с контуром асимптотической теории крыльев линий, представляющая поглощение стабильными димерами; тонкая линия — коэффициент поглощения, рассчитанный по АТКЛ

Расчет поглощения, согласно АТКЛ в миллиметровой области спектра, где экспериментально обнаружены вращательные линии димера воды, показывает, что поглощение, обусловленное метастабильными димерами и свободными парами, составляет сравнительно небольшую часть экспериментального

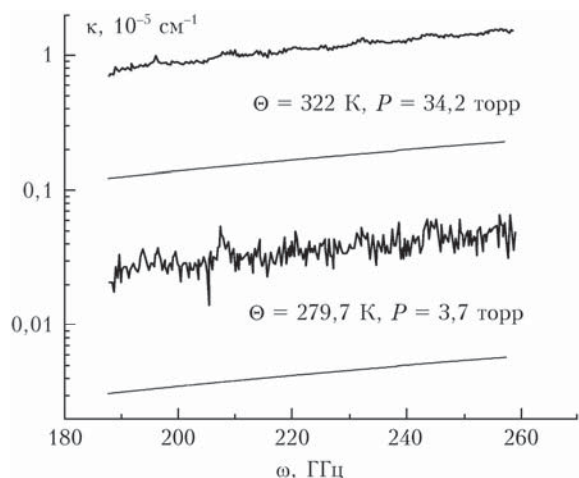


Рис. 4. Коэффициент непрерывного поглощения H_2O в области 185–260 ГГц: полужирные кривые — экспериментальные данные [21]; тонкие кривые — расчет по АТКЛ

поглощения. Это подтверждается расчетами при других температурах и давлениях в этом спектральном интервале (рис. 4).

4. Континуальное поглощение водяным паром в пределах вращательной полосы

Интересные экспериментальные данные были получены в [22] в пределах вращательной полосы водяного пара. Мы применили упомянутый выше контур линии, полученный в рамках АТКЛ [32] для интервала 8–12 мкм, для расчета поглощения в пределах всей вращательной полосы. Результаты приведены на рис. 5.

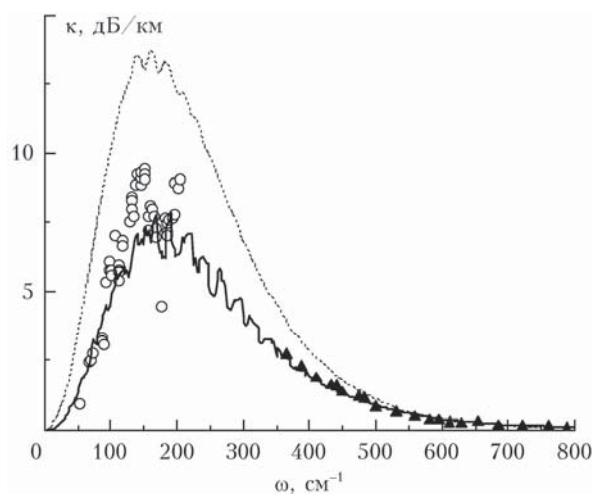


Рис. 5. Коэффициент непрерывного поглощения водяного пара при самоуширении: треугольники — экспериментальные данные Vurch; кружки — экспериментальные данные [22]; пунктирная кривая — расчет по модели MT_CKD [22]; сплошная кривая — расчет по АТКЛ с шагом 1 см^{-1}

Диапазон измерений $15\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ [23] позволяет получить дополнительные сведения о спектре димеров воды в этой области, используя результаты расчетов по АТКЛ. Вклады в полное поглощение, обусловленные димерами и мономерами H_2O , показаны на рис. 6. Несколько экспериментальных значений с максимальными погрешностями не были нанесены на график на рис. 6, а. Обратим внимание, что при давлении 2,73 мбар вклад крыльев линий мономера на некоторых частотах превышает измеренное поглощение. Это может быть обусловлено погрешностью использованного контура. Однако следует отметить, что некоторые измерения других авторов превышают значения, полученные в [22] (см. рис. 5 в [22] для сравнения данных разных экспериментов). При более высоком давлении (5,3 мбар, рис. 6, б) поглощение мономера превалирует в области $60\text{--}70 \text{ см}^{-1}$, остаток приходится на долю димерного поглощения.

На рис. 7 отдельно показаны полученные выше вклады стабильных димеров в поглощение при разных

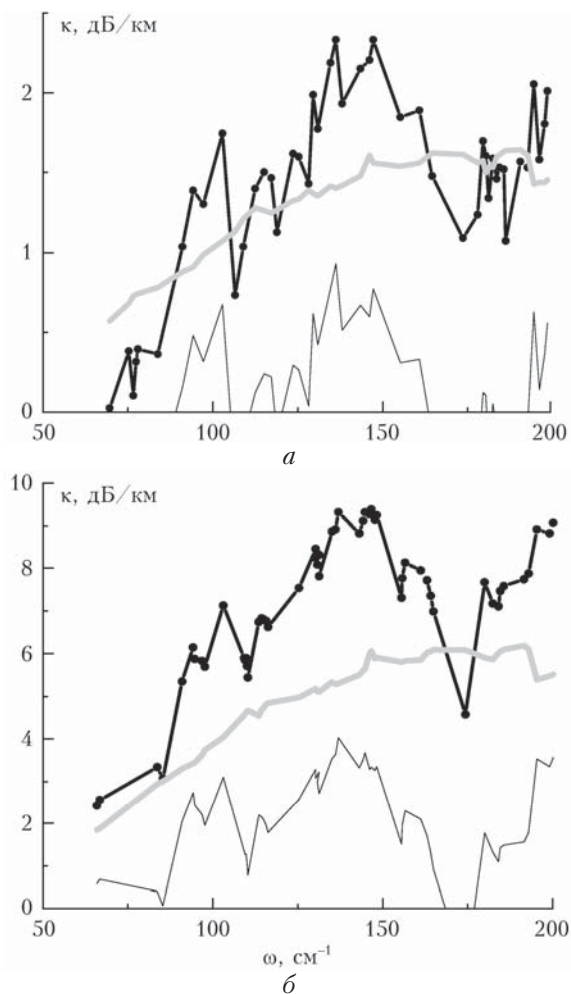


Рис. 6. Вклады в поглощение в дальнем ИК-диапазоне: точки – экспериментальный коэффициент поглощения [22]; серая кривая – расчет в рамках АТКЛ с контуром [32]; тонкая кривая – разность между полным поглощением и поглощением мономера, отвечающая поглощению стабильными димерами; $P = 2,73$ (а) и $5,3$ мбар (б)

давлениях. В рассматриваемой области имеется довольно много спектральных полос поглощения димеров H_2O , относящихся к низкочастотным межмолекулярным модам, полученным как в экспериментах с молекулярными пучками, так и в квантово-механических расчетах (см. сводку и сравнение данных в таблице [40]). Это – торсионное колебание (88 см^{-1}), изгибное и крутильное колебания H_2O –

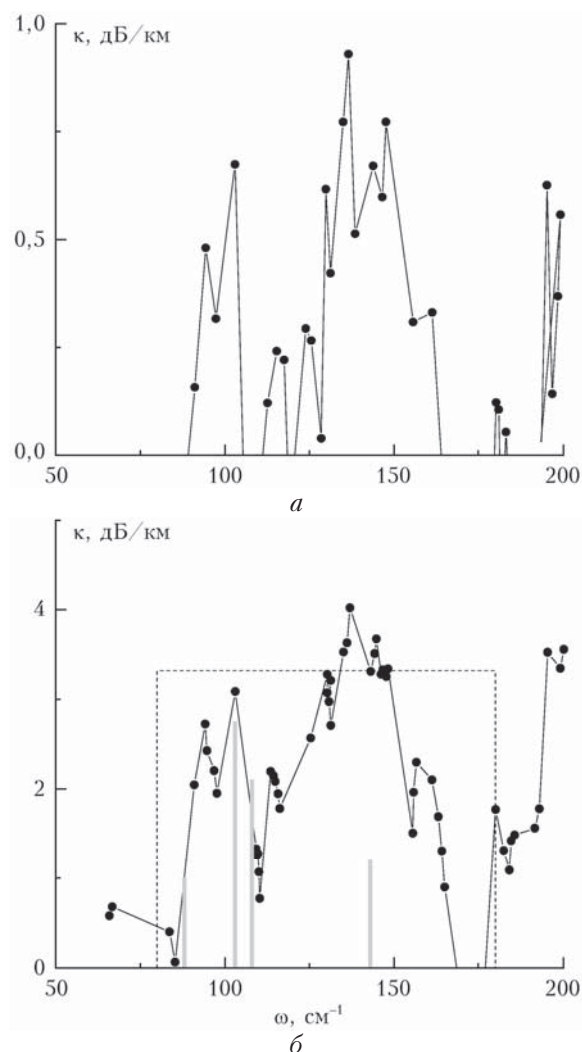


Рис. 7. Поглощение, соответствующее свободным димерам, полученное как разность между полным континуальным поглощением и поглощением мономера, рассчитанным в рамках АТКЛ с контуром [32], при давлениях: $P = 2,73$ (а) и $5,3$ мбар (б). Серые линии – фундаментальные переходы в димере воды (таблица); прямоугольник, обозначенный пунктиром, – суммарное поглощение четырех димерных полос, согласно расчетам [40] (таблица), равномерно распределенное в интервале $80\text{--}180\text{ см}^{-1}$ (см. текст)

молекулы-акцептора относительно оси $O-O$, соединяющей атомы кислорода (103 и 108 см^{-1}), и растяжение $O-O$ оси (143 см^{-1}).

Частоты (см^{-1}) и интенсивности фундаментальных переходов в димере воды, измеренные и рассчитанные разными способами [40]

Колебание	Расчет 1 ^а	Расчет 2 ^б	Эксперимент ^в	Интенсивность ^г , $\text{см} \cdot \text{мол}^{-1}$
ν_7 (ОО-растяжение)	185	144	143	$1,06E-17$
ν_{11} (крутильное)	145	122	108	$1,86E-17$
ν_8 (изгибное вне плоскости)	154	121	103	$2,75E-17$
ν_{12} (торсионное)	129	85	88	$8,85E-18$

Примечание. ^а – гармонические нормальные моды; ^б – учет ангармоничности по теории возмущений Рэлея–Шредингера второго порядка; ^в – обнаружение спектров димеров в матрицах и с помощью лазерных терагерцовых спектрометров; ^г – вычисленные силы осцилляторов фундаментальных переходов в димере воды.

Видно, что частоты фундаментальных переходов димера воды лежат в исследуемой области спектра и частично попадают на максимумы предполагаемого спектра димеров. Однако погрешности расчетов и измерений этих частот слишком велики, поэтому имеет смысл оценить суммарное поглощение в этой области спектра. Суммарная интенсивность этих четырех переходов $S = \sum_i S_i = 6,5 \cdot 10^{-17}$ см/мол.

распределена в интервале 80–180 см⁻¹. Умножив ее на число димеров при данном давлении, получим $n_d = n_m^2 k T K_d$ ($K_d(296 \text{ K}) \approx 0,016 \text{ атм}^{-1}$ [41] — константа димеризации). Это соответствует величине около 3,32 дБ/км (пунктирная линия на рис. 7, б). Таким образом, поглощение, рассчитываемое как разность между полным континуальным поглощением и поглощением мономера, найденным в рамках АТКЛ с контуром [32], и рассматриваемое как димерное, в данном спектральном интервале хорошо соответствует этой независимой оценке из данных [40].

Более подробные измерения в этой области спектра могли бы способствовать уточнению положения колебательных полос димера воды применительно к условиям эксперимента.

Заключение

Математический аппарат асимптотической теории крыльев линий отвечает рассмотрению всех возможных парных взаимодействий между молекулами. Иными словами, коэффициент поглощения, вычисленный согласно АТКЛ с параметрами контура, которые получены из подгонки к имеющимся экспериментальным данным по континуальному поглощению в окнах, включает поглощение как метастабильными димерами, так и свободными парами молекул, за исключением поглощения стабильными димерами.

Анализ относительных вкладов в поглощение стабильных димеров и остальных парных взаимодействий на основе данного подхода приводит к выводу, что величины этих вкладов меняются в зависимости от рассматриваемого спектрального интервала. Так, расчеты поглощения, согласно АТКЛ в длинноволновом крыле вращательной полосы (6–9 см⁻¹), где экспериментально обнаружены вращательные линии димера воды, показывают, что поглощение, обусловленное метастабильными димерами и свободными парами, составляет незначительную часть экспериментального поглощения (см. рис. 3, 4). В пределах вращательной полосы (60–200 см⁻¹) вклад метастабильных димеров и свободных пар является гораздо более существенным, в ряде случаев исчерпывая все континуальное поглощение (см. рис. 6). В коротковолновом крыле вращательной полосы (500–1000 см⁻¹) стабильные димеры практически не дают вклада в поглощение.

В миллиметровом диапазоне (6–9 см⁻¹) в эксперименте [21] была зарегистрирована последовательность линий, принадлежащих вращательному спектру димеров. В диапазоне 60–200 см⁻¹ расчет по АТКЛ позволил выделить из результатов изме-

рений [22] спектральные черты, которые могут быть соотнесены с колебательным спектром димеров (см. рис. 7). Таким образом, можно сказать, что отмечен еще один спектральный интервал, в котором приведенные расчеты предположительно позволяют выделить спектральные проявления димеров воды из данных спектроскопического эксперимента.

Авторы благодарят М.Ю. Третьякова с соавторами за предоставленные данные измерений и полезные обсуждения. Авторы также глубоко признательны И.В. Пташнику за полезные советы и оценку суммарного поглощения димерных полос в интервале 80–180 см⁻¹.

1. Rosenkranz P.W. Pressure broadening of rotational bands. II. Water vapor from 300 to 1100 cm⁻¹ // J. Chem. Phys. 1987. V. 87, N 1. P. 163–170.
2. Ma Q., Tipping R.H., Leforestier C. Temperature dependences of mechanisms responsible for the water-vapor continuum absorption: 1. Far wings of allowed lines // J. Chem. Phys. 2008. V. 128, N 12. P. 124313.
3. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
4. Творогов С.Д., Родимова О.Б. Столкновительный контур спектральных линий. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2013. 196 с.
5. 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.
6. 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.
7. Gebbie H.A., Burroughs W.J., Chamberlain J., Harries J.E., Jones R.G. Dimers of the water molecule in the Earth's atmosphere // Nature (Gr. Brit.). 1969. V. 221. P. 143–145.
8. Daniel J.S., Solomon S., Sanders R.W., Portmann R.W., Miller D.C., Madsen W. Implications for water monomer and dimer solar absorption for observations at Boulder, Colorado // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 14, N 104. P. 16785–16791.
9. Hill C., Jones R. Absorption of solar radiation by water vapor in clear and cloudy skies: Implications for anomalous absorption // J. Geophys. Res. D. 2000. V. 7, N 105. P. 9421–9428.
10. Pfeilsticker K., Lotter A., Peters C., Bosch H. Atmospheric detection of water dimers via near-infrared absorption // Science. 2003. V. 300, N 5628. P. 2078–2080.
11. Low G.R., Kjaergaard H.G. Calculation of OH-stretching band intensities of the water dimer and trimer // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 9104–9115.
12. Suhm M.A. How broad are water dimer bands? // Science (Letter to the Editor). 2004. V. 304. P. 823.
13. Kassi S., Macko P., Naumenko O., Campargue A. The absorption spectrum of water near 750 nm by CW-CRDS: Contribution to the search of water dimer absorption // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 2460–2467.
14. Pfeilsticker K., Lotter A., Peters C., Bosch H. Atmospheric field measurements for the detection water dimer (H₂O)₂ // Abstr. of the CECAM meeting "Water Dimers and Weakly Interacting Species in Atmospheric Modelling". Lyon, France. 25–27 April, 2005.
15. Shillings A.J.L., Ball S.M., Barber M.J., Tennyson J., Jones R.L. An upper limit for water dimer absorption

- in the 750 nm spectral region and a revised water line list // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. N 11. P. 4273–4287.
16. *Пташник И.В.* Димеры воды: «неизвестный» эксперимент // *Оптика атмосф. и океана.* 2005. Т. 18, № 4. С. 359–362.
 17. *Burch D.E.* Absorption by H₂O in narrow windows between 3000–4200 cm⁻¹ // *US Air Force Geophys. Laboratory rep. AFGL-TR-85-0036.* Hanscom Air Force Base, Mass. 1985.
 18. *Schofield D.P., Kjaergaard H.G.* Calculated OH-stretching and HOH-bending vibrational transitions in the water dimer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. P. 3100–3105.
 19. *Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M.* Pure water vapor continuum measurements between 3100 and 4400 cm⁻¹: Evidence for water dimer absorption in near atmospheric conditions // *Geophys. Res. Lett.* 2007. V. 34. P. L12808.
 20. *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.
 21. *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. 1199–1215.
 22. *Odintsova T.A., Tret'yakov M.Yu., Piralı O., Roy P.* Water vapor continuum in the range of rotational spectrum of H₂O molecule: New experimental data and their comparative analysis // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 187. P. 116–123.
 23. *Богданова Ю.В., Родимова О.Б.* О выделении спектра димеров водяного пара в пределах вращательной полосы мономера // *Оптика атмосф. и океана. Физ. атмосф.: Сб. докл. XXIII Междунар. симпоз. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2017. С. А6–А9.*
 24. *Творогов С.Д., Несмелова Л.И.* Радиационные процессы в крыльях полос атмосферных газов // *Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана.* 1976. Т. 12, № 6. С. 627–633.
 25. *Гордов Е.П., Творогов С.Д.* Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 169 с.
 26. *Tvorogov S.D., Rodimova O.B.* Spectral line shape. I. Kinetic equation for arbitrary frequency detunings // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102, N 22. P. 8736–8745.
 27. *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 experiments // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. P. D16305.
 28. *Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R., Williams R.G.* Laboratory measurements of the water vapour continuum in the 1200–8000 cm⁻¹ region between 293 and 351 K // *J. Geophys. Res.* 2009. V. 114. P. D21301.
 29. *Ptashnik I.V., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Shine K.P., Solodov A.A., Solodov A.M.* Near-infrared water vapour self-continuum at close to room temperature // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 120. P. 23–35.
 30. *Родимова О.Б.* Контур спектральной линии и поглощение в окнах прозрачности атмосферы // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28, № 5. С. 460–473.
 31. *Rodimova O.B.* Continuum water vapor absorption in the 4000–8000 cm⁻¹ region // *Proc. SPIE.* 2015. V. 9680. P. 968002-1–968002-7.
 32. *Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B.* Line shape in far wings and water vapor absorption in a broad temperature interval // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 15. P. 2298–2307.
 33. *Baranov Y.I., Lafferty W.J., Ma Q., Tipping R.H.* Water-vapor continuum absorption in the 800–1250 cm⁻¹ spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2008. V. 109. P. 2291–2302.
 34. *Klimeshina T.E., Rodimova O.B.* Temperature dependence of the water vapor continuum absorption in the 3–5 μm spectral region // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 119. P. 77–83.
 35. *Hartmann J.M., Perrin M.Y., Ma Q., Tipping R.H.* The infrared continuum of pure water vapor: Calculations and high-temperature measurements // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1993. V. 49, N 6. P. 675–691.
 36. *Burch D.E., Gryvnak D.A., Pembroke J.D.* Tech. Rep. AFGL-TR-79-0054 (1979); *Bruch D.E., Gryvnak D.A., Pembroke J.D.* Tech. Rep. AFCRL-TR-75-0420 (1975).
 37. *Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W.* Line shape and the water vapor continuum // *Atmos. Res.* 1989. V. 23, iss. 3–4. P. 229–241.
 38. *Ma Q., Tipping R.H.* The atmospheric water continuum in the infrared: Extension of the statistical theory of Rozenkranz // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93, N 10. P. 7066–7075.
 39. *Podobedov V.B., Plusquellic D.F., Siegrist K.E., Fraser G.T., Ma Q., Tipping R.H.* New measurements of the water vapor continuum in the region from 0.3 to 2.7 THz // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2008. V. 109. P. 458–467.
 40. *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.
 41. *Buryak I., Viganin A.A.* Classical calculation of the equilibrium constants for true bound dimers using complete potential energy surface // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 23430-4–23430-8.

Yu.V. Bogdanova, O.B. Rodimova. **Water dimer – water monomer absorption relation within the H₂O rotational band.**

Spectral line contour found on the basis of the asymptotic line wing theory with parameters obtained from fitting to experiment in the 8–12 μm region and describing the spectral and temperature behavior of the water vapor absorption coefficient in this region is used to calculate absorption in the long-wave wing of the H₂O rotational band. The absorption coefficient calculated within the asymptotic line wing theory takes into account the absorption by any colliding molecular pairs except the absorption due to stable dimers. The application of this contour in calculation of the absorption coefficient in the range of 14–200 cm⁻¹ allows us to extract the absorption part due to stable dimers from the absorption measured with the special resonator spectrometer. The dimer absorption spectrum derived shows a consistency with the spectra from quantum-mechanical calculations and measured in other experiments.