

УДК 551.521.32

Континуальное поглощение водяного пара: краткая предыстория и современное состояние проблемы

И.В. Пташник*

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

Поступила в редакцию 6.03.2015 г.

Слабоселективное (континуальное) поглощение электромагнитного излучения водяным паром является важным фактором, влияющим на радиационный баланс атмосферы Земли, а также — основным компонентом поглощения в ИК-окнах прозрачности атмосферы. Возможная физическая природа этого феномена дискутируется уже более 50 лет. В статье даются ретроспективный анализ и описание текущего состояния дел в решении проблемы, касающейся континуума водяного пара. Приводятся краткое описание существующих сегодня моделей континуального поглощения, их достоинства и недостатки, а также наиболее интересные экспериментальные и теоретические результаты последних лет, свидетельствующие о природе континуума.

Ключевые слова: континуум H_2O , димеры воды, бимолекулярное поглощение, МТСКД-модель континуума; H_2O continuum, water dimers, bimolecular absorption, MT_CKD continuum model.

Введение

Молекула воды, в силу своих спектроскопических особенностей (легкий асимметричный волчок с постоянным дипольным моментом) имеет очень «плотный» спектр поглощения электромагнитного излучения, простирающийся от микроволн до ультрафиолетового диапазона. В связи с этим водяной пар является одним из наиболее важных парниковых газов в радиационном балансе атмосферы Земли, играя роль положительной обратной связи в изменении климата [1]. Инфракрасный спектр водяного пара включает как сильные полосы поглощения, состоящие из большого количества отдельных спектральных линий, так и расположенные между ними «окна прозрачности» с гораздо более слабым поглощением. Поглощение излучения в этих окнах обусловлено, главным образом, не спектральными линиями, а так называемым континуальным поглощением или «континуумом» водяного пара — слабозависящей от частоты составляющей поглощения. Это поглощение хотя и слабое, но в силу своей спектральной протяженности оказывает большое влияние на радиационный баланс атмосферы, уменьшая уходящую от Земли радиацию на ~ 10 Вт/м²; оно может также быть важной компонентой при дистанционном зондировании характеристик атмосферы [2–4]. Несмотря на это, даже сегодня в отдельных спектральных участках (в основном в окнах прозрачности ближнего ИК- и видимого диапазонов) не существует полной определенности ни в величине континуального поглощения водяного пара, ни даже в его природе.

1. Краткий исторический экскурс

Более полный обзор публикаций по проблеме континуального поглощения излучения водяным паром можно найти, например, в работе [4]. В настоящей статье описаны только некоторые, на взгляд автора, наиболее важные фрагменты этой истории.

К первым измерениям, в которых было зарегистрировано континуальное поглощение, можно отнести работы [5, 6] (рис. 1). Однако значимость этого слабого поглощения в окне прозрачности 8–12 мкм была оценена гораздо позднее. Природа континуального поглощения излучения водяным паром является предметом дискуссий с момента его обнаружения. Первая физически обоснованная гипотеза о природе континуума, как о совокупном вкладе дальних крыльев сильных линий водяного пара, была высказана в работах Elsasser [7, 8]. Он также был первым кто осознал, что континуальное поглощение водяного пара оказывает существенное влияние на величину потока нисходящей радиации у поверхности Земли.

Roach & Goody [9], вероятно, впервые использовали слово «континуум», чтобы подчеркнуть именно неселективный характер этого поглощения в отличие от селективного поглощения линиями водяного пара. Опубликованные в [9] результаты атмосферных измерений поглощения в окне прозрачности среднего ИК-диапазона сочетали в себе данные, полученные в относительно чистых и загрязненных регионах, чтобы разделить вклады водяного пара и аэрозольного ослабления в континуум. В итоге авторы [9] сделали вывод, что континуальное поглощение, наблюдаемое в чистой атмосфере в окне прозрачности

* Игорь Васильевич Пташник (piv@iao.ru).

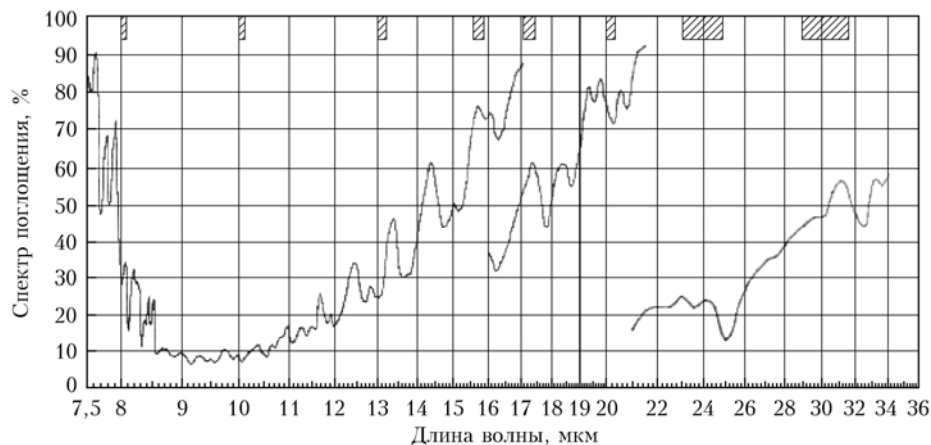


Рис. 1. Фрагмент спектра поглощения ИК-излучения в водяном паре при давлении около 1 атм, полученного Hettner [6] в лабораторных условиях при температуре 127 °С и длине поглощающей ячейки 104 см. Разные кривые соответствуют разным давлениям водяного пара

8–12 мкм, не может быть обусловлено микрокаплями или аэрозолями и что «крыльевая» гипотеза Elsasser [8] выглядит достоверной. Однако они отметили также, что совпадение между измерениями и теорией Эльзассера может быть случайным в связи с ограниченными в то время знаниями о форме дальнего крыла линии.

«Дальнекрыльевая» гипотеза о природе континуума оставалась единственной общепризнанной на протяжении почти 30 лет. С начала 60-х гг., однако, стало появляться все больше экспериментальных и теоретических фактов, показывающих, что континуальное поглощение не описывается дальними крыльями линий в предположении простого контура Лоренца. К наиболее важным из них можно отнести работы нескольких авторов.

Bignell et al. [10] впервые показали, что континуальное поглощение, измеренное ими в области 13–20 мкм, пропорционально квадрату содержания водяного пара, а не линейно от давления, как это имеет место при поглощении линиями водяного пара, уширенными атмосферным воздухом. С точки зрения «дальнекрыльевой» теории континуума в применении к контуру Лоренца, это можно было объяснить только очень большими коэффициентами самоуширения линий водяного пара, превышающими коэффициенты уширения этих же линий воздухом более чем в 30 раз. Именно это предположение и было высказано в работе [10]. Позднее, однако, стало известно, что в действительности это отношение в среднем не превышает пяти для линий водяного пара.

В 1966 г. Викторова и Жевакин [11, 12] выдвинули альтернативную гипотезу о природе континуума. Они предположили, что «аномальное» поглощение в микроволновом и миллиметровом диапазонах, зарегистрированное к тому времени во многих экспериментах, обусловлено не крыльями линий мономера, а димерами воды (т.е. комплексом из двух молекул воды, объединенных слабой водородной связью). Это предположение было основано на их собственных квантово-механических расчетах вращательного спектра димера в приближении симметричного волчка и гармонического осциллятора. Аналогичные вычисления были выполнены позже

и другими авторами, в том числе для среднего ИК-диапазона [13–15]. В отдельных спектральных интервалах они находятся в приемлемом согласии с современными квантово-химическими и молекулярно-динамическими расчетами [16, 17] (рис. 2). В расчетах [14] (V&Ch) и [15] (Yu&T), показанных на рис. 2, полностью игнорирован вклад чисто вращательных переходов в димере, что объясняет быстрый спад расчетного поглощения ниже 200–250 см⁻¹. Для приведения разных расчетов к одинаковому содержанию димеров все данные на рис. 2 пересчитаны на константу димеризации $K_{eq}(296\text{ K}) = 0,05\text{ атм}^{-1}$ из [16]. Поэтому сечения [17] в 1,86 меньше, а [14, 15] в 5/3 раза выше, чем в оригинальных работах.

Годом позднее Penner & Varanasi [18] и Varanasi et al. [19] исследовали континуальное поглощение водяного пара в окне 8–12 мкм при разных давлениях и температурах. Они обнаружили квадратическую зависимость этого поглощения от давления и сильную обратную температурную зависимость с показателем в экспоненте, близким к энергии диссоциации димера воды (~2000 К). Данные факты привели их к заключению о наиболее вероятной «димерной» природе континуального поглощения в чистом водяном паре. С этого времени начинается активная научная дискуссия между сторонниками дальнекрыльевой и димерной природы континуума.

Новая серия лабораторных измерений, проведенная Bignell [20] сразу в трех спектральных интервалах (17–21, 8–12 и 4 мкм), и анализ полученных результатов позволили ему выделить две компоненты континуального поглощения: «self-continuum» (т.е. континуум, обусловленный взаимодействием двух молекул воды) и «foreign-continuum» (обусловленный взаимодействием молекулы воды с молекулой другого газа; в атмосфере преимущественно с азотом). Эти измерения еще раз подтвердили обнаруженные ранее пропорциональность континуального поглощения квадрату давления водяного пара и отрицательную температурную зависимость. Анализируя полученные результаты, Bignell [20] полностью поддержал димерную гипотезу о природе континуума, высказанную ранее авторами [11, 12, 18, 19], отказавшись от «крыльевого» подхода.

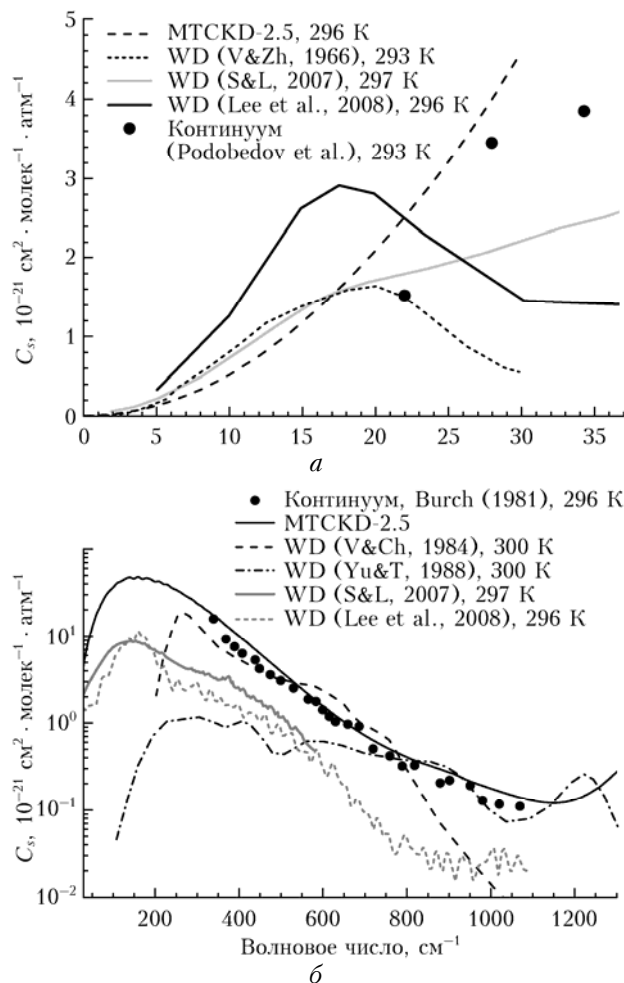


Рис. 2. Сглаженные спектры поглощения димера воды в миллиметровом (а) и в среднем (б) ИК-диапазонах согласно расчетам Викторовой и Жевакина (V&Zh) [12], Вигасина и Членовой (V&Ch) [14], Yuhnevich & Tarakanova (Yu&T) [15], Scribano & Leforestier (S&L) [16] и Lee et al. [17] в сравнении с экспериментальными данными Burch [22], Podobedov et al. [97] и полуэмпирической моделью континуума MT_CKD [25]

После 1970-х гг. было проведено множество экспериментов, подтверждающих сильную отрицательную температурную зависимость континуального поглощения в чистом водяном паре. Наиболее цитируемые из них остаются до настоящего времени работы Burch [21–23]. С 1970 по 1985 г. Burch с соавт. выполнили целую серию высокоточных по тем временам измерений континуума как в чистом водяном паре, так и в смеси с азотом. Исследованный спектральный диапазон простирался от 25 мкм (400 см^{-1}) до 2,7 мкм (3700 см^{-1}), а диапазон температур от 290 до 430 К. Burch, вероятно, был первым, кто ввел единицы измерения сечения континуального поглощения, используемые и поныне. Ввиду того что континуальное поглощение пропорционально квадрату концентрации молекул водяного пара, он выразил сечение континуума в $\text{см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, т.е. на одну молекулу воды при полном давлении газа в одну атмосферу. Burch также был первым, кто начал восстанавливать континуальное поглоще-

ние не только в окнах прозрачности, но и в полосах поглощения (6 и 2,7 мкм), используя для этого микроокна прозрачности между линиями, где их вклад в полное поглощение сравним с континуумом. Эти эксперименты окончательно показали, что лоренцевская форма контура линий не может быть использована для адекватного описания континуума ни в окнах прозрачности, ни в полосах поглощения. Полученные Burch данные по континуальному поглощению до сих пор используются для сравнения с модельными расчетами и с современными экспериментами.

Нельзя не отметить также серию лабораторных и полевых измерений Арефьева, Дианова-Клокова и др. [26, 27] в окне прозрачности 8–12 мкм. На основе анализа результатов этих экспериментов (которые в значительной степени подтвердили данные, полученные ранее в указанных ранее работах Bignell & Burch) авторы [20–23] пришли к выводу о наиболее вероятной димерной природе континуума и в дальнейшем активно отстаивали эту точку зрения.

Один из наиболее часто используемых в то время аргументов, отрицающих возможность значительного вклада димеров воды в континуум в окне 8–12 мкм, основывался на анализе интенсивностей, положений и формы полос, отвечающих межмолекулярным колебаниям в димере. Считалось, что крылья полос, соответствующих межмолекулярным либрационным колебаниям, должны быстро спадать на длинах волн короче 15 мкм. Однако, как было показано Вигасиным и Членовой [14] на основе расчетов для симметричного волчка, все окно прозрачности 8–13 мкм среднего ИК-диапазона должно быть заполнено перекрывающимися обертовыми и комбинационными полосами межмолекулярных колебаний в димере воды. Интенсивности этих полос, полученные на основе гармонического [14] и ангармонического [15] приближений, сопоставимы с экспериментальным континуальным поглощением (рис. 2, б). Современные квантово-химические расчеты Scribano & Leforestier [16] и расчеты методами молекулярной динамики Lee et al. [17] предсказывают существенно меньший вклад димерного поглощения в этом окне, остающийся при этом все же значимым — от 15 до 40% (см. рис. 2, б).

Неудачные попытки описать величину, а также температурную и барометрическую зависимость континуального поглощения лоренцевским контуром способствовали, с одной стороны, росту популярности димерной гипотезы континуума водяного пара, а с другой — появлению новых моделей контура линии, поскольку уже давно было понятно, что лоренцевский контур (или с учетом доплеровского уширения — фойгтовский) является весьма упрощенной моделью, особенно если речь идет о дальнем крыле линии. Так как основной вклад в поглощение в дальнем крыле должны давать сильные столкновения, то приближение «мгновенных» столкновений (impact approximation), на основе которого получается контур Лоренца, там перестает работать. Так, например, предложенный ранее в работах Anderson [28] и Tsao & Curtutte [29] квантово-механический подход к описанию

контура линии был использован для моделирования дальнего крыла линии в рамках статистического приближения Фомина и Творогова [30]. Творогов и др. [31–33] предложили альтернативную модель дальнего крыла линии, основанную на полуклассическом подходе, но не получившую широкого признания. Довольно популярной в свое время была теория крыла линии Thomas & Nordstrom [34]. Однако более широкую известность получила теория, основанная на квантово-механическом подходе Fano [35] и Rosenkranz [36, 37] и нашедшая дальнейшее развитие в работах Ma & Tipping [38–41].

Все теоретические модели крыла линии, развитые в это время для описания континуального поглощения, за исключением, пожалуй, теории Ma & Tipping, характеризовались наличием значительного количества «абстрактных», эффективных параметров, которые определялись только путем подгонки модели к экспериментальному континууму. Этим параметрам хотя и придавался некий физический смысл, но их величины не могли быть проверены по каким-либо другим независимым источникам, поэтому физическая адекватность той или иной модели оставалась под вопросом. Кроме того, эти модели далеко не всегда гарантировали согласие с экспериментом в других температурных или спектральных интервалах, чем те, в которых они были подогнаны.

Отсутствие теории, которая бы адекватно описывала континуум в широком интервале температур и длин волн, привело к тому, что для практических целей (в атмосферных приложениях) все большую популярность приобретали эмпирические подходы, например Roberts et al. [42]. Данный подход был основан на детальном анализе нескольких экспериментальных данных по трассовым измерениям континуального поглощения в окне 8–12 мкм. Авторы предположили температурную зависимость сечения поглощения континуума $C_s(\nu, T)$ в виде экспоненты

$$C_s(\nu, T) = C_s^0(\nu) e^{\theta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{296} \right)}, \quad (1)$$

используя только один подгоняемый параметр – некую эффективную температурную константу θ . Здесь $C_s^0(\nu)$ – спектр сечения поглощения при температуре 296 К. При подгонке к современным экспериментальным данным в окне 8–12 мкм параметр θ принимает значение ~ 1900 К (3,8 ккал/моль), что очень близко к энергии диссоциации димера. Модель [42] (называемая RSB, по первым буквам фамилий авторов статьи) использовалась в атмосферных приложениях и цитировалась довольно продолжительное время. Roberts et al. [42] высказывались довольно скептически в отношении возможности определения природы континуума, отмечая, что как димеры, так и любая приемлемая форма контура линии, включающая сильное взаимодействие между сталкивающимися молекулами воды, могут давать наблюдаемую в эксперименте температурную зависимость.

Наиболее удачная параметрическая модель континуума, однако, была предложена в работах Clough

et al. [43, 44] и получила название СКД (по первым буквам фамилий авторов [44]). Используя известную в то время модель контура линии Van Vleck & Huber [45] (симметризованный контур Лоренца) и вводя «корректирующую» функцию $\chi(\nu - \nu_0, p_i)$, зависящую от расстояния от центра линии $\nu - \nu_0$, с параметрами p_i , определяемыми из подгонки модели к эксперименту при нескольких температурах, они смогли описать имеющиеся в то время экспериментальные данные во всем среднем ИК-диапазоне. Функции χ был придан физический смысл учета конечной длительности столкновений молекул. Однако вид χ -функции был задан из эвристических соображений с параметрами, не имеющими никакой связи с известными физическими величинами. Поэтому, несмотря на то что авторы СКД-модели называют ее полуэмпирической, она носит, скорее, эмпирический характер. Тем не менее модель континуума СКД, включающая помимо водяного пара также континуумы CO_2 , N_2 , O_2 и O_3 , оказалась на то время самой удачной параметризацией континуума и потому становится международным стандартом, который и по сей день (в модифицированном варианте – MT_CKD [25]) используется в большинстве программ расчета радиации в атмосфере.

2. Модели континуума

Модели дальнего крыла линии

Из существующих в разное время теорий дальнего крыла линии на сегодняшний день остались и продолжают развиваться только две: полуклассическая теория Творогова и др. [31–33] и квазистатическая теория Ma & Tipping [38–41].

Полуклассическая теория

Полуклассическая асимптотическая теория дальнего крыла линии Творогова и др. [31–33], развиваемая в последние годы Родимовой и др. [46–48], была одной из первых, предложенных для объяснения феномена континуума водяного пара. В данном подходе для решения задачи взаимодействия двух молекул используется метод полуклассического представления [49]. Согласно этому методу «полная квантовая задача заменяется на три взаимосвязанные задачи: квантовую задачу двух взаимодействующих молекул, центр масс которых движется по классической траектории; классическую задачу движения центра масс с классическим потенциалом взаимодействия; и задачу для оператора, корректирующего такое разделение» [47].

Классический потенциал, описывающий движение центра масс, есть некий эффективный, определенным образом усредненный, квантовый потенциал межмолекулярного взаимодействия и поэтому зависит от температуры. Условие «большие смещенные частоты» (крылья линий) используется при асимптотическом вычислении интеграла по времени в выражении для коэффициента поглощения. На последней

стадии расчетов вводятся приближения для квантового и классического потенциалов. Классический потенциал берется в виде потенциала Леннарда-Джонса с подгоняемыми параметрами, зависящими от температуры. Разность энергий квантового потенциала двух молекул в определенном интервале межмолекулярных расстояний аппроксимируется обратной степенью межмолекулярного расстояния, также с использованием подгоняемых параметров. Авторы [47, 48] применяют несколько таких аппроксимаций для разных отстроек от центра линии, переходящих одна в другую.

Авторы данного подхода регулярно подгоняют параметры модели к новым экспериментальным данным. К недостаткам модели следует отнести тот факт, что возникающие в выражении для коэффициента поглощения «разности квантовых энергий взаимодействия» *априори* аппроксимируются обратной степенью межмолекулярного расстояния с некоторыми «абстрактными» параметрами. В настоящее время это кажется неоправданным упрощением, поскольку имеются вполне развитые модели потенциалов межмолекулярного взаимодействия, в том числе «вода–вода», которые могли бы быть использованы для построения более физически обоснованной модели крыла линии. В отличие от квазистатической модели Ма и Типпинга (см. ниже) параметры полуклассической модели не привязаны к каким-либо физическим величинам. В связи с этим проверить физическую обоснованность подгонки модели к экспериментальному континууму (т.е. отнесение всего континуума исключительно к крыльям линий мономера) не представляется возможным и модель остается сугубо параметрической. Хотя в последние годы авторы [50] делают попытки привязать параметры своей модели к известным межмолекулярным потенциалам, но они при этом не могут избежать введения новых эффективных параметров, которые, в свою очередь, также требуют верификации из независимых источников.

Ситуация усугубляется тем, что параметров этих слишком много. С определенного времени авторы постулируют, что контур линии в крыле зависит от полосы. Поскольку для каждой полосы (например, воды) требуется 8 параметров (6 – для квантового потенциала и 2 – для потенциала Леннарда-Джонса), а для некоторых полос воды даже 11, то общее число параметров для описания континуума во всем ИК-диапазоне получается более 60, и это только для self-continuum. Это значительно превышает количество параметров в двух известных сегодня моделях континуума: в эмпирической модели MT_CKD (15 параметров на обе компоненты континуума self- и foreign) [25] и в последней версии *ab initio* модели Ма и Типпинга (6 параметров на self-continuum) [51].

В свете появляющихся в последние годы новых фактов авторы полуклассического подхода стараются дополнить свою модель возможностью описывать вклад квазисвязанных димеров воды (т.е. димера, в котором полная внутренняя колебательно-вращательная энергия выше энергии диссоциации димера, см. также ниже «Модель поглощения димерами воды») [52]. Вполне вероятно, что высокая за-

параметризованность модели позволяет сделать это. В этом случае, однако, становятся непонятными приближения, которые используются в ходе вывода уравнений модели, в частности: 1) прямолинейность траектории сталкивающихся молекул (тогда как метастабильные димеры, наоборот, – «орбитирующие» в поле ван-дер-ваальсова взаимодействия молекулы); 2) приближение дальней отстройки от центра линии («крыла» линии), т.е. сильного взаимодействия (тогда как в случае метастабильных димеров это не крылья линий и не сильные столкновения, а фактически центральные части сильно уширенных линий слабозадействующих мономеров, приписывать которые измененной форме дальнего крыла линии физически некорректно). Таким образом, налицо противоречие начальных постулатов/приближений, использованных при построении теории, с областью явлений, где авторы [52] стремятся эту модель использовать. Все это превращает данную модель в сугубо математическую параметризацию с неким «эффективным» контуром линии, параметры которого определяются из подгонки к экспериментальному континууму.

Квазистатическая теория

На основе квантово-механического подхода Rosenkranz [36, 37] предложил квазистатическую теорию для описания дальнего крыла вращательной полосы водяного пара. Эта теория затем была обобщена и развита в работах Ма & Tipping [38–41, 51] в применении к дальним крыльям линий. Относительное движение двух молекул в данном подходе описывается не квантово-механически, а на основе принципов статистической теории, считая продолжительность столкновения бесконечной и интегрируя Фурье-образ автокорреляционной функции дипольного момента (рассчитываемой квантово-механически) по межмолекулярному расстоянию для определения функции спектральной плотности [51].

Данная модель хорошо известна в мировой литературе, и ее авторы периодически сравнивают результаты расчета с экспериментальными данными в окнах прозрачности (авторы считают, что квазистатическое приближение делает ее неприменимой для описания «ближних» крыльев линий, т.е. при отстройках $\leq 25\text{--}30\text{ см}^{-1}$). Ее достоинством является то, что все подгоняемые параметры модели соответствуют тем или иным физическим величинам (равновесному расстоянию между молекулами воды, глубине потенциальной ямы, дипольному моменту молекулы воды и т.д.), которые могут быть сравнены с другими независимыми источниками. Хотя авторы явно и не говорят о подгонке, но, очевидно, определенным образом подбирают отдельные параметры модели для ее наилучшего соответствия эксперименту [51].

Появление новых экспериментальных данных в более широком диапазоне температур и в более широком спектральном интервале выявляет все больше проблем с описанием данной моделью реального континуума. Так, недавние экспериментальные данные

Baranov et al. [53], полученные в окне прозрачности 8–12 мкм ($830\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) при нескольких температурах, весьма неудовлетворительно описываются квазистатической моделью Ma & Tipping. Из рис. 3 видно, что в области минимума (около 1150 см^{-1}) данная модель занижает значения континуума от 30 до 50% при всех исследованных температурах. Модель MT_CKD-2.5 также значительно занижает континуум, но уже в области $810\text{--}850\text{ см}^{-1}$, а величина отклонения увеличивается с ростом температуры, достигая 50–60% при 363 К. При этом некоторые параметры модели (например, параметры потенциала Леннарда-Джонса) получаются значительно отличающимися от их традиционных значений, используемых в модели геометрии молекулы воды TIP5P в других работах [51].

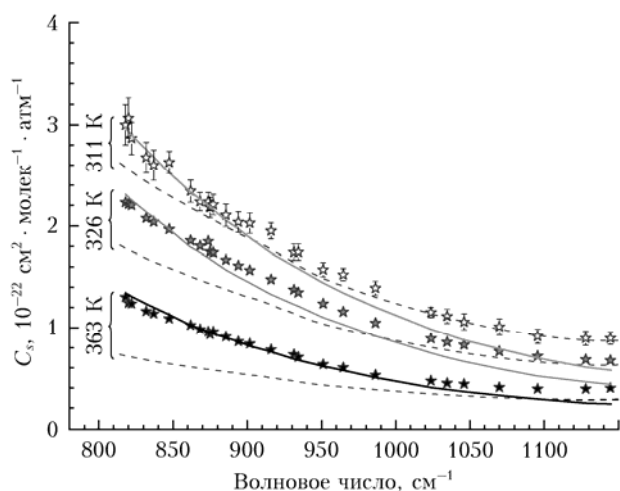


Рис. 3. Спектральная зависимость сечения континуального поглощения в чистом водяном паре при трех разных температурах, согласно измерениям Baranov et al. [53] (звездочки), в сравнении с моделью крыла линии Ma et al. [51] (сплошные кривые) и полуэмпирической моделью MT_CKD [25] (пунктирные). Рисунок адаптирован из работы [64]

Модель Ma & Tipping также не может объяснить спектральные колебания температурной зависимости континуума в данном окне (см. [51, рис. 11]). Наконец, недавние измерения континуального поглощения в чистом водяном паре в окнах прозрачности 2,1 и 4 мкм [54–57] показали, что модель континуума [51], подогнанная изначально к данным в окне прозрачности 8–12 мкм, дает сильно заниженные (до порядка величины) значения в окнах ближнего ИК-диапазона (см. ниже рис. 10). Поскольку параметры модели [51] привязаны к реальным физическим величинам, то авторам трудно будет изменить их для подгонки к новым данным.

В работе Vigasin [58] была высказана также некоторая критика и самого подхода, использованного в модели Ma et al. [51]. В частности, отмечено, что при статистическом усреднении контура линии в [51] интегрирование ведется по всей области пространственных координат (межмолекулярного расстояния), тогда как за формирование крыла линии мономера отвечает только доля «свободных» парных состояний (free pairs), формирующихся на отталки-

вательной части межмолекулярного потенциала. Автор [58] обращает внимание на то, что интегрирование следует вести в фазовом пространстве, включающем как пространственные координаты, так и импульсы (угловые моменты). Только такой подход дает возможность выбирать для усреднения фазовую область, отвечающую тому или иному компоненту бимолекулярного поглощения: «свободные» пары, квазисвязанные или связанные димеры.

Резюмируя данный раздел, следует отметить, что к настоящему времени ни одна известная теория контура линий не смогла достоверно доказать, что континуум водяного пара обусловлен именно дальними крыльями линий мономера. Ни одна из этих теорий не обладает также и достаточной предсказательной способностью, т.е. не может предсказать величину или температурную зависимость континуального поглощения в другом спектральном диапазоне или интервале температур, чем в тех, в которых подгонялись параметры данной модели. Все они носят параметрический, подгоночный характер, *априори* постулируя, что все континуальное поглощение обусловлено дальними крыльями линий мономера.

Модель поглощения димерами воды

Как было отмечено выше, начиная с 60-х гг. альтернативной гипотезой для объяснения природы континуального поглощения водяного пара является «димерная» гипотеза. Поскольку молекула димера воды гораздо сложнее для моделирования, чем мономер, расчетный спектр димеров долгое время не мог быть получен с достаточной степенью точности/достоверности, особенно для области среднего ИК-диапазона. За последние 15–20 лет теоретические исследования в этом направлении значительно продвинулись. Scribano & Leforestier [16] методами квантовой химии наиболее точно на сегодня *ab initio* рассчитали спектр поглощения связанных димеров воды от микроволнового до дальнего ИК-диапазона, а также значение поглощения в окне среднего ИК-диапазона. Однако, по мнению авторов (Leforestier, личная переписка), для волновых чисел выше $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ их расчеты обладают слишком большой погрешностью, чтобы делать бесспорные выводы о величине вклада димеров воды в континуум.

Расчет спектра димера воды от микроволнового до окна прозрачности среднего ИК-диапазона методами молекулярной динамики был выполнен Lee et al. [17]. Оба спектра приведены на рис. 2 с грубым спектральным разрешением и в целом находятся в удовлетворительном согласии друг с другом. Согласно этим расчетам вклад димеров в континуальное поглощение в атмосферных условиях должен составлять от 100% в микроволновом диапазоне до 20–50% в дальнем и среднем ИК-диапазонах. При этом данные расчеты не учитывают вклад метастабильных (квазисвязанных) димеров, о которых будет сказано ниже.

В 2003 г. Schofield & Kjaergaard [59], а позднее Kjaergaard et al. [60, 61] также на основе квантово-химического подхода провели расчет интенсивностей

и частот фундаментальных и обертоновых валентных и изгибных колебаний димера воды в спектральном диапазоне от 1600 до 20000 см⁻¹. Каждая молекула воды в димере рассматривалась как три гармонически связанных ангармонических осциллятора. Вращения молекул не учитывались. Как будет показано в разд. 3, результаты этих расчетов получили блестящее подтверждение в экспериментах и привели к первому экспериментальному обнаружению поглощения димеров воды в спектре континуума водяного пара при равновесных, близких к атмосферным, условиях.

В связи с различными параметрическими моделями континуума на основе «дальнекрыльевого» подхода интересно отметить простую двухпараметрическую модель температурной зависимости сечения поглощения C_s димеров воды, предложенную Vigasin [62] на основе статистической оценки температурной зависимости статсумм:

$$C_s(\nu, T) = C_s^0(\nu) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n-1-p} \frac{e^{D_0/k_B T} - (1 + D_0/k_B T)}{e^{D_0/k_B T_0} - (1 + D_0/k_B T_0)}. \quad (2)$$

Здесь C_s^0 – сечение поглощения (см² · молек⁻¹ · атм⁻¹) при температуре T_0 ; n – параметр, зависящий от числа колебательных и вращательных степеней свободы в димере (равный 1,5 в пределе гармонических колебаний для всех внутренних степеней свободы в димере и четырем в противоположном пределе исключительно вращательных внутренних степеней свободы [62]); D_0 – энергия диссоциации димера воды; $p = 0$ для микроволнового диапазона и 1 для инфракрасного; k_B – постоянная Больцмана.

Таким образом, для описания температурной зависимости димерного поглощения в данной модели требуются всего два параметра: n и D_0 , которые имеют ясный физический смысл и могут быть определены из первых принципов, например при достаточно точном знании поверхности межмолекулярного потенциала. Для температур $T \leq 400$ К вклад члена $(1 + D_0/k_B T)$ в (2) становится незначительным, и для инфракрасного диапазона выражение (2) можно записать в более простой форме:

$$C_s(\nu, T) = C_s^0(\nu) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n-2} e^{\frac{D_0}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}. \quad (3)$$

Параметрическая модель (2) продемонстрировала очень хорошее согласие с экспериментальной температурной зависимостью континуума водяного пара, полученной разными авторами, как в микроволновом диапазоне, так и в окне прозрачности среднего ИК-диапазона [62, 63] с подгоночным параметром $n \approx 1,5$. Это значение хорошо соответствует ожидаемому при комнатной температуре приближению гармонических колебаний для внутренних степеней свободы в димере. Формула (3) при этом становится максимально приближенной к эвристической температурной зависимости континуума в модели RSB [42], с величиной $D_0/k_B T$ в (3), соответствующей температурному параметру θ в (1).

Измерения в окне прозрачности 8–12 мкм [53], выполненные с высоким спектральным разрешени-

ем, показали, что внутри этого окна есть спектральные участки, где температурная зависимость континуума может быть более сложной, чем дается моделью (2) (рис. 4).

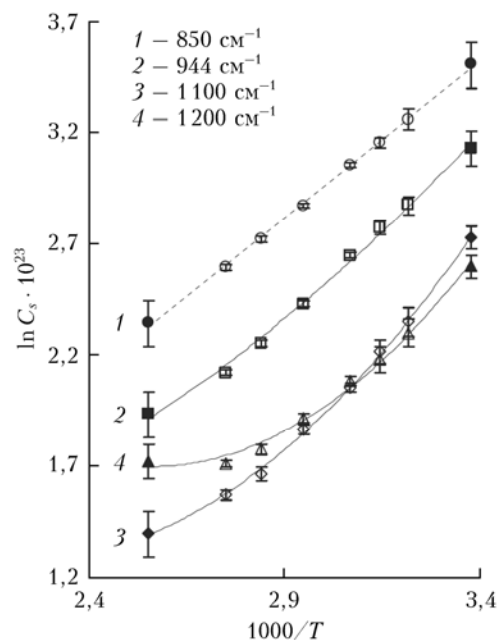


Рис. 4. Зависимость логарифма экспериментального сечения континуального поглощения на разных длинах волн в окне прозрачности 850–1200 см⁻¹ в чистом водяном паре от обратной величины температуры T . Светлые значки соответствуют данным Varanov et al. [53], темные – данным Burch et al. [69]. Рисунок заимствован из работы [53]

Такая вариабельность температурной зависимости континуума в узких спектральных интервалах не может быть объяснена в рамках теории дальних крыльев линий. Физическое простое объяснение, основанное на вкладе метастабильных димеров, было предложено в работах [64, 65]. Ранее в работах Vigasin et al. [66–68] были проведены расчеты по статистическому разделению бимолекулярных пар некоторых молекул в фазовом пространстве по колебательным и вращательным степеням свободы с учетом анизотропии взаимодействия. В результате было показано, в частности, что при комнатной температуре доля связанных Q^b (стабильных) и квазисвязанных Q^{met} (метастабильных) димеров в водяном паре должна быть примерно одинакова (рис. 5), а доля «свободных» пар (в которых молекулы претерпевают разовое столкновение/сближение, рис. 6) – незначительна.

Ввиду слабой связи молекул воды в метастабильном димере его спектр должен напоминать сильно уширенный (или спектрально-сглаженный) спектр мономера воды. Таким образом, во всех участках спектра, где имеется заметный вклад линий водяного пара, можно ожидать и вклад в поглощение метастабильных димеров, ослабляющий температурную зависимость наблюдаемого континуального поглощения по сравнению с зависимостью, обусловленной преимущественно стабильными димерами. Поскольку

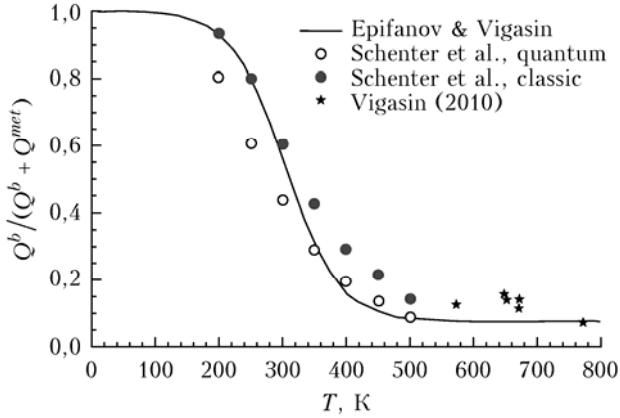


Рис. 5. Температурная зависимость относительной доли связанных и квазисвязанных димеров воды согласно статистическому разделению парных состояний в фазовом пространстве в работах Epifanov & Vigasin [67] и Schenter et al. [70]. Звездочками показаны значения, восстановленные в [70] из измерений интегральных интенсивностей полос поглощения димеров в водяном паре при высоких давлениях. Рисунок адаптирован из работы [71]

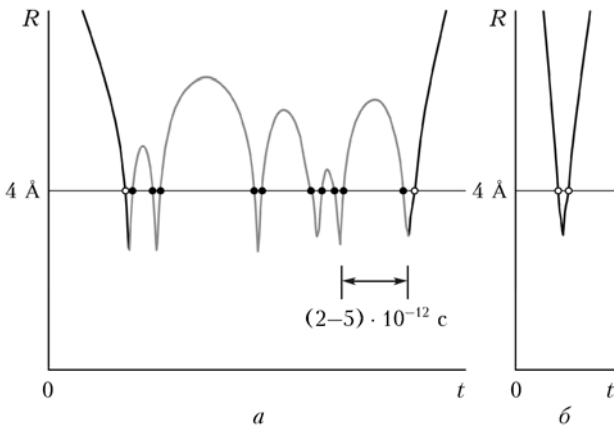


Рис. 6. Временная эволюция межмолекулярного расстояния R для случая образования метастабильного димера (а) и упругого столкновения с образованием «свободной» пары (б). Рисунок заимствован из работы [72]

доля метастабильных димеров при повышении температуры должна расти (см. рис. 5), ослабление температурной зависимости суммарного поглощения димерами должно наблюдаться именно при повышении температуры, как в эксперименте (см. рис. 4).

Обоснованность такого статистического разбиения парных состояний в фазовом пространстве была подтверждена прямыми траекторными расчетами [72] для более простой молекулярной пары $\text{Ag}-\text{CO}_2$. Типичные траектории, приводящие к образованию квазисвязанного димера и «свободной» пары, изображены на рис. 6. В работе [72] прямое траекторное моделирование показало, что образование квазисвязанного димера (рис. 6, а) соответствует временному переходу части поступательной энергии взаимодействующих молекул во вращательную (недиссоциативную) энергию пары.

Полуэмпирическая модель континуума MT_CKD [25] является продолжением модели CKD [44] (с добавлением первых букв фамилий авторов Mlawer & Tobin, сделавших значительный вклад в дальнейшее развитие модели). Как было отмечено выше, данная модель используется сегодня практически во всех программах по расчету поглощения излучения в атмосфере.

В основе модели CKD лежит формализм Van Vleck & Huber [45] для коэффициента поглощения спектральной линии ($\text{см}^2 \cdot \text{молек}^{-1}$):

$$k(\nu) = \mathbf{R}(\nu, T) \langle \phi(\nu) + \phi(-\nu) \rangle,$$

где ν — волновое число, см^{-1} ; $\mathbf{R} = \tanh(\beta\nu/2)$, $\beta = hc/k_B T$, см; $\phi(\nu)$ — обобщенный контур линии, полагаемый в модели CKD лоренцевским. Этот формализм был выбран авторами [44], поскольку он применим для любого спектрального диапазона, соответствует радиационному балансу между поглощением и излучением и удовлетворяет правилу сумм для вероятностей переходов. При этом для учета конечной продолжительности сильных столкновений авторы вводят «поправочную» функцию $\chi(\nu)$:

$$k(\nu) = R(\nu, T) \sum_i \tilde{S}_i(T) \frac{1}{\pi} \times \left[\frac{\alpha_i}{(\nu - \nu_i)^2 + \alpha_i^2} \chi(\nu - \nu_i) + \frac{\alpha_i}{(\nu + \nu_i)^2 + \alpha_i^2} \chi(\nu + \nu_i) \right], \quad (4)$$

где суммирование проводится по всем линиям водяного пара; \tilde{S}_i ($\text{см}^2 \cdot \text{молек}^{-1}$) — интенсивность i -й линии с центром в ν_i и полушириной α_i (см^{-1}). При $\chi(\nu) = 1$ выражение (4) переходит в обычный симметризованный контур Лоренца, соответствующий ударному приближению.

После вычитания из (4) «локального вклада» линейной спектральной зависимости континуального поглощения в формулировке CKD записывается в виде

$$C(\nu) = R(\nu, T) \sum_i \tilde{S}_i(T) \times \left[L_c(\nu - \nu_i) \chi'(\nu - \nu_i) + L_c(\nu + \nu_i) \chi'(\nu + \nu_i) \right], \quad (5)$$

где $L_c(\nu - \nu_i)$ — контур Лоренца с исключенным центральным пиком:

$$L_c(\nu \pm \nu_i) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \frac{\alpha_i}{25^2 + \alpha_i^2} & \text{при } |\nu \pm \nu_i| \leq 25 \text{ см}^{-1}, \\ \frac{1}{\pi} \frac{\alpha_i}{(\nu \pm \nu_i)^2 + \alpha_i^2} & \text{при } |\nu \pm \nu_i| \geq 25 \text{ см}^{-1} \end{cases} \quad (6)$$

и функцией χ' , выражаемой через исходную χ -функцию в виде

$$\chi'(\nu \pm \nu_i) = \begin{cases} 1 + [\chi(\nu \pm \nu_i) - 1] \frac{25^2}{(\nu \pm \nu_i)^2 + \alpha_i^2} & \text{при } |\nu \pm \nu_i| \leq 25 \text{ см}^{-1}, \\ \chi(\nu \pm \nu_i) & \text{при } |\nu \pm \nu_i| \geq 25 \text{ см}^{-1}. \end{cases} \quad (7)$$

В итоге поправочные функции $\chi'(v \pm v_i)$ для self- и foreign-составляющих континуума были заданы эвристически в виде

$$\chi'_s(v \pm v_i) = 8,63 e^{-[(v \pm v_i)/400]^2} + \left[0,83 \left(\frac{v \pm v_i}{250} \right)^2 + 0,033 \left(\frac{v \pm v_i}{250} \right)^4 \right] e^{-|(v \pm v_i)/250|},$$

$$\chi'_f(v \pm v_i) = 6,65 e^{-[(v \pm v_i)/75]^2}$$

с семью числовыми параметрами, определяемыми из наилучшей подгонки модели континуума (5) к экспериментальным данным Burch [21–24] в спектральном диапазоне 350–2200 см^{-1} .

Как было отмечено выше, данная параметризация весьма успешна. Она позволила описать континуум в наиболее важной для радиационного баланса атмосферы области спектра – среднем ИК-диапазоне, с точностью, близкой к точности экспериментов Burch, с использованием только модифицированного контура Лоренца и нескольких подгоняемых параметров. Недостатком подхода была «нефизическая» природа параметров модели, которые не могли быть проверены по независимым источникам, и поэтому нельзя было судить о реальной природе континуума. Кроме того, модель СКД была получена на основе экспериментальных данных только в средней ИК-области спектра, а затем полученные параметры модели использовали во всем ближнем ИК и видимом диапазонах.

Полученные в 1985–2000 гг. новые экспериментальные данные выявили существенные проблемы модели СКД в разных спектральных участках. Эти проблемы заставляли авторов модели СКД постоянно изменять ее. Однако, как было отмечено в [25], эти изменения часто носили характер простой корректировки модели в том или ином спектральном диапазоне без переопределения параметров модели. В итоге в 2003 г. было решено существенно модифицировать модель СКД. Так появилась модель MT_CKD [25], в которой был проведен полный перерасчет self- и foreign-континуумов впервые со времени выхода оригинальной модели СКД в 1989 г. Модель MT_CKD основана на обновленной формулировке. Вместо одного механизма, модифицирующего контур линии в модели СКД, новая модель базируется на постулировании вклада двух механизмов: 1) столкновительно-индуцированное поглощение, или «составляющая слабого взаимодействия» (weak interaction term), дающая основной вклад в континуум в полосах; и 2) сублоренцевские крылья линий, образованные «разрешенными переходами» в мономере (allowed term), которые должны доминировать в окнах прозрачности. Это разбиение на два механизма стало следствием невозможности описать континуальное поглощение и в окнах прозрачности и в полосах с позиции единой корректировки контура линии.

«Allowed term» в модели MT_CKD [25] задается теми же формулами (5)–(7), что и в модели СКД, но с другими поправочными к контуру линии

функциями χ для self- и foreign-континуума соответственно:

$$\chi_s(v \pm v_i) = \exp \left[- \left(\frac{|v \pm v_i|}{\gamma_a} \right)^{p_a} \right],$$

$$p_a = 1,462, \gamma_a = 310,5 \text{ см}^{-1},$$

$$\chi_f(v \pm v_i) = \left(1 + \frac{|v \pm v_i|}{\gamma_a} \right) \exp \left(- \frac{|v \pm v_i|}{\gamma_a} \right), \gamma_a = 61,5 \text{ см}^{-1}.$$

Тогда как «weak interaction term» определяется отдельно в виде суммы по всем i линиям полосы с интенсивностями \tilde{S}_i и положением v_i :

$$\sum_i \frac{\tilde{S}_i \alpha_{WI} / \pi}{\alpha_{WI}^2 + (v - v_i)^2} \left\{ \zeta_{i,WI} \exp \left[- \left(\frac{v - v_i}{\gamma_{WI}} \right)^2 \right] \right\}, \quad (8)$$

где

$$\zeta_{i,WI} = \begin{cases} A_{\uparrow} \exp \left[- \left(\frac{E_i^*}{\eta_{\uparrow}} \right)^2 \right] & \text{для } \Delta J_i > 0 \text{ или } \Delta J_i = 0, \Delta K_{a,i} > 0 \\ & \text{или } \Delta J_i = 0, \Delta K_{a,i} = 0, \Delta K_{c,i} > 0, \\ A_{\downarrow} \exp \left[- \left(\frac{E_i^*}{\eta_{\downarrow}} \right)^2 \right] & \text{в остальных случаях,} \end{cases}$$

E_i^* – энергия нижнего уровня перехода; J_i , $K_{a,i}$ и $K_{c,i}$ – вращательные квантовые числа, а стрелки обозначают переходы R- и P-ветвей соответственно. Остальные подгоночные параметры: $\alpha_{WI} = 87,72 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{WI} = 306,6 \text{ см}^{-1}$, $A_{\uparrow} = 1,660$, $\eta_{\uparrow} = 62,77 \text{ см}^{-1}$, $A_{\downarrow} = 1,561$, $\eta_{\downarrow} = 105,1 \text{ см}^{-1}$ для self-continuum и $\alpha_{WI} = 70,09 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{WI} = 54,05 \text{ см}^{-1}$, $A_{\uparrow} = 0,0658$, $\eta_{\uparrow} = 255,9 \text{ см}^{-1}$, $A_{\downarrow} = 0,0596$, $\eta_{\downarrow} = 411,5 \text{ см}^{-1}$ для foreign-continuum.

Таким образом, число подгоняемых параметров увеличилось с 7 в модели СКД до 15 в MT_CKD. Все параметры остались сугубо подгоночными (ad-hoc), без привязки к каким-либо известным физическим величинам. Несмотря на все нововведения, модель MT_CKD по-прежнему имеет ряд серьезных недостатков. Во-первых, она не описывает «тонкую» спектральную структуру континуума в полосах поглощения ближнего ИК-диапазона, а именно спектральные пики димеров воды, обнаруженные и/или идентифицированные в работах Ptashnik, Paynter et al. [65, 73–77]. Во-вторых, в окнах прозрачности среднего ИК-диапазона модель MT_CKD показала значительное (до 50%) отклонение от экспериментальных данных Varanov et al. [53] (см. рис. 3), полученных при температуре всего на 40–50° выше, чем та, при которой осуществлялась подгонка параметров модели.

С момента появления в 2003 г. модель MT_CKD несколько раз обновлялась. Одно из последних обновлений (версия 2.5 [25]) было связано с тем, что континуальное поглощение в окне прозрачности 2500 см^{-1} (4 мкм) оказалось на порядок сильнее, чем считалось ранее [55, 56]. Эти данные не были

использованы для переопределения параметров MT_CKD модели, а учитывались лишь в виде поправочной масштабирующей функции в данном окне прозрачности. Отметим, что есть данные, свидетельствующие о том, что и в других окнах прозрачности ближнего ИК-диапазона модель MT_CKD может сильно занижать значение континуума.

Таким образом, выбранная в MT_CKD параметризация континуума в полосах [weak interaction term (8)] в виде сильно уширенных линий молекулы воды по сути напоминает описанное выше приближение [64, 65] для моделирования метастабильных димеров воды. Разница заключается в том, что в случае MT_CKD-модели для этого используются некие эвристические формулы с формальными подгоночными параметрами.

Несмотря на то что модель MT_CKD остается эмпирической, подгоночной, ее достоинством является постоянное обновление с целью лучшего соответствия новым экспериментальным данным, хотя принцип выбора этих данных иногда вызывает вопросы.

3. Важные эксперименты последнего десятилетия

Ввиду большого количества экспериментов, посвященных исследованию континуума, в данном разделе будут упомянуты только те из них, которые, на взгляд автора, внесли наибольший вклад в понимание природы континуума или значительно улучшили точность знания его величины в том или ином спектральном диапазоне.

Последние 10 лет характеризуются не только значительным прогрессом в области возможностей квантово-химических расчетов, но и резко выросшими возможностями в области экспериментальных исследований. Сочетание этих двух факторов позволило в 2004 г. Ptashnik et al. [73] впервые сделать вывод о том, что если результаты *ab initio* расчетов Schofield & Kjaergaard [59] для интенсивностей и центров полос димеров воды верны, то спектры поглощения димера могут быть зарегистрированы в виде континуального поглощения в многочисленных микроокнах прозрачности полос поглощения водяного пара в ближнем ИК-диапазоне. Для этого необходимы экспериментальные спектры достаточно высокого разрешения (желательно не хуже средней полуширины линии) и достаточно хорошее знание параметров линий водяного пара (зависит от полосы) для аккуратного исключения их локального вклада в микроокнах. Кроме того, в [73] было высказано предположение, что основная часть континуального поглощения водяным паром в полосах поглощения может быть обусловлена полосами поглощения димеров воды (рис. 7).

В итоге при восстановлении континуума из спектров высокого разрешения в полосе 5300 см^{-1} в [73] были обнаружены спектральные особенности континуума, хорошо согласующиеся с предсказанными в [59] интенсивностями и положениями комбинационных (изгибные + валентные колебания)

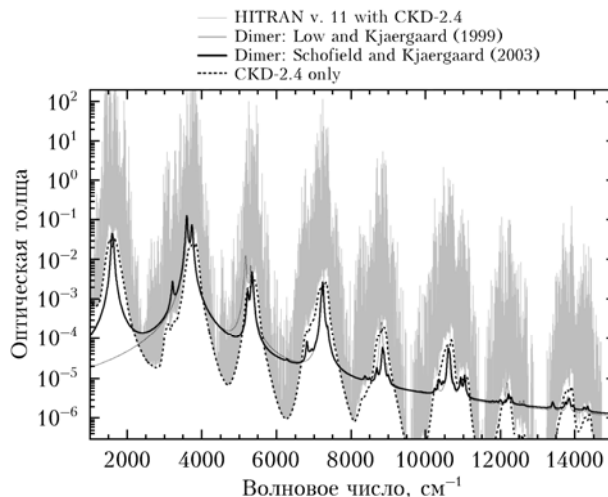


Рис. 7. Рисунок из работы Ptashnik et al. [73], демонстрирующий сходство расчетного спектра димеров воды Schofield & Kjaergaard [59] с континуальными пиками внутри полос согласно полуэмпирической модели CKD-2.4 [44]. Показаны также расчетный спектр мономера воды на основе ранней версии HITRAN (2001) и предыдущие расчеты спектра димеров воды группой Kjaergaard

полос димера воды. Полученная при этом константа димеризации, отвечающая за содержание димеров в водяном паре, оказалась в хорошем согласии с имеющимися на то время теоретическими и экспериментальными оценками [73]. В результате серии экспериментов (в том числе, выполненных в рамках консорциума CAVIAR, <http://www.met.reading.ac.uk/caviar>) по восстановлению континуума водяного пара в полосах поглощения ближнего ИК-диапазона методами Фурье-спектрометрии [57, 65, 75, 77] и анализа более ранних измерений [74, 76] было показано, что большая часть спектральных пиков, регистрируемых в полосах поглощения, соответствует расчетным колебательным полосам димеров воды.

Специфика восстановления континуума в полосах поглощения заключается в том, что во многих микроокнах прозрачности (т.е. между линиями) вклад континуального поглощения часто сравним или даже превышает лоренцевский вклад линий и после вычитания этого вклада спектр континуального поглощения восстанавливается с вполне приемлемой для данной задачи точностью (от 10 до 20%). О том, что полученный в результате слабоселективный спектр имеет именно континуальную природу, а не является, скажем, невычтенным остатком линий воды, свидетельствует также и анализ его температурной зависимости, которая имеет совершенно разный характер у линий мономера воды и у континуума. При этом точность знания параметров (таких как интенсивность и полуширина) линий водяного пара не всегда обязана быть высокой, как это ошибочно утверждается в некоторых работах. Так, во многих микроокнах полос 1600 и 3600 см^{-1} погрешность знания параметров сильных линий водяного пара может достигать десятков процентов, не мешая при этом регистрировать явные спектральные пики континуума димерного происхождения. Именно поэтому, как

было показано в работе [74], первая регистрация поглощения димеров воды в равновесных, близких к атмосферным условиям была выполнена в работе Burch [24] в 1985 г. при определении спектра континуума водяного пара в полосе 2,7 мкм (3600 см^{-1}).

В спектре континуума, определенного Burch [24] (рис. 8), хорошо видны полоса первого обертона изгибного колебания донорной молекулы воды в димере на 3200 см^{-1} и фундаментальные полосы валентных колебаний в донорной и акцепторной молекулах воды в димере на 3600 и 3730 см^{-1} . Интенсивности и положения этих полос (с погрешностью не более 15–25% и $10\text{--}15 \text{ см}^{-1}$ соответственно) в спектре экспериментального континуума согласуются с результатами квантово-химических расчетов Kjaergaard et al. [60] (VPT2) и низкотемпературных измерений [78, 79].

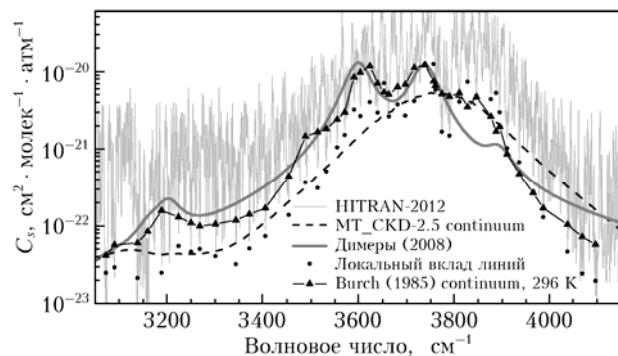


Рис. 8. Сечение континуального поглощения в чистом водяном паре, полученное Burch [24] путем вычитания из экспериментального спектра расчетного локального вклада линий воды в отдельных микроокнах прозрачности. Модель димеров воды согласно совокупности *ab initio* расчетов и низкотемпературных экспериментов [60, 78, 79] для интенсивностей и центров колебательных полос димера при константе димеризации $K_{\text{eq}}(296 \text{ K}) = 0,05 \text{ атм}^{-1}$. Форма полос димера воды смоделирована фойгтовским контуром с шириной на полувысоте 60 см^{-1} . Также показаны спектр мономера воды, рассчитанный на основе HITRAN-2012 [80], и модель континуума MT_CKD-2.5 [25]

Интересно, что сам Burch не осознал факта обнаружения спектра димеров, поскольку в то время не было теории, позволяющей оценивать интенсивности и положения полос димеров воды в данном спектральном диапазоне.

В современных экспериментах [57, 65, 75, 77] спектры поглощения этих и других димерных полос, составляющие континуум водяного пара в полосах ближнего ИК-диапазона, были получены с хорошей точностью, полностью подтвердив данные Burch [24]. Более того, в работе [65] было высказано предположение и приведены количественные оценки, свидетельствующие о том, что отдельные особенности в спектре континуума, которые не описываются теорией [60], вероятнее всего обусловлены метастабильными (квазисвязанными) димерами. Поскольку можно ожидать, что колебания молекул воды в метастабильном димере возмущены очень слабо, спектр квазисвязанных димеров был смоделирован в [65] просто как спектр мономера воды с удвоенной ин-

тенсивностью (два мономера в димере) и с очень широкими линиями (время жизни метастабильного димера $\sim 10^{-11} - 10^{-12} \text{ с}$) (рис. 9).

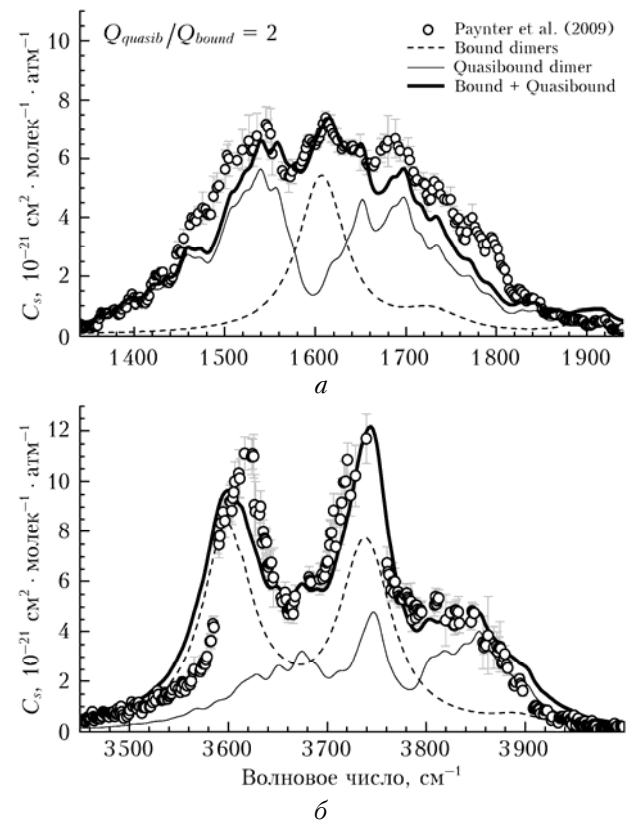


Рис. 9. Экспериментальный континуум чистого водяного пара из работы Paynter et al. [77] в полосах 1600 (а) и 3600 см^{-1} (б), полученный при 295 K , в сравнении с моделями спектра связанных («Bound») и квазисвязанных («Quasibound») димеров. Спектр связанных димеров смоделирован на основе данных об интенсивностях и центрах полос из работ [60, 79], константы димеризации $K_{\text{eq}}^b = 0,03 \text{ атм}^{-1}$ и лоренцевского контура шириной 60 см^{-1} для каждой полосы димера. Спектр квазисвязанных димеров смоделирован с использованием параметров линий мономера воды из HITRAN-2012 [80] с удвоенными интенсивностями, лоренцевской шириной 20 см^{-1} для каждой линии и константой димеризации $K_{\text{eq}}^{\text{met}} = 0,06 \text{ атм}^{-1}$. Суммарный спектр димеров показан жирной линией. Рисунок заимствован из работы [65]

Описанные выше измерения континуума водяного пара в полосах поглощения являются весьма важными с точки зрения выявления природы континуума. Однако для атмосферных приложений и, в частности, для радиационного баланса атмосферы более важным является континуальное поглощение в окнах прозрачности. Именно в этих окнах континуальное поглощение излучения водяным паром является доминирующим (в отличие от полос поглощения, где преобладает поглощение сильными линиями водяного пара) и дает значительный вклад в суммарный радиационный поток.

С точки зрения изучения континуального поглощения в окнах прозрачности следует в первую очередь отметить серию работ Баранова и Лафферти,

которые провели наиболее точные на сегодня измерения континуума поглощения в окнах прозрачности 10–12 и 4 мкм ($800\text{--}1250$ и $1900\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) при разных температурах как в чистом водяном паре [53, 55], так и в смеси с азотом [81, 82]. Эти эксперименты позволили выполнить верификацию и выявить недостатки современных моделей континуума в обоих окнах прозрачности. Результаты этих работ позволили обнаружить спектральные особенности температурного поглощения в окне прозрачности 8–12 мкм (см. рис. 4), которые не могут быть объяснены в рамках нынешних теорий крыла линии, однако находят качественное объяснение в рамках димерной теории [65].

Неожиданным фактом стало также то, что в некоторых окнах прозрачности поглощение self-continuum и foreign-continuum оказалось на порядок и более величины сильнее, чем в модели MT_CKD до версии 2.4 включительно. Ключевую роль в этом сыграли эксперименты Baranov & Lafferty [55, 82] для окна 4 мкм (2500 см^{-1}), Bicknell et al. [54] в окнах 1,6 и 2,1 мкм (6300 и 4600 см^{-1}) и Ptashnik et al. [56, 57, 83] во всех этих окнах. В итоге в версии MT_CKD-2.5 величина континуума в окне 4 мкм была увеличена в 10 раз (рис. 10).

Ситуация, однако, приобрела дополнительную «интригу» после измерений Mondeline et al. [84] в окне 1,6 мкм (6200 см^{-1}), результатом которых явились гораздо меньшие значения континуального поглощения в этом окне, чем в работах Bicknell et al. [54] и Ptashnik et al. [57, 85]. Дело осложнялось еще и тем, что все три измерения выполнялись на основе совершенно разных физических принципов: калориметрическая интерферометрия [54]; спектроскопия внутрирезонаторного затухания (cavity ring-down) [84] и Фурье-спектроскопия [57, 85]. Разме-

ры кювет, в которых проводились измерения континуума в этих экспериментах (и соответствующее отношение поверхность/объем), были тоже разные: от диаметра 0,9 м и длины 30 м в [57, 85] до диаметра 10^{-2} м и длины 1,4 м в [84]. Все это могло привести к тому, что в разных экспериментах преобладали бы разные «побочные» эффекты.

С одной стороны, можно ожидать, что наименьшее значение континуального поглощения, полученное в работе [84], должно быть наиболее точным. Использованная там экспериментальная установка имела наилучшую чувствительность к поглощению, когда-либо достигнутую в подобных экспериментах. Кроме того, есть основания предполагать, что существует больше мешающих факторов, приводящих к завышению измеренного (очень слабого) континуального поглощения, нежели чем к его занижению. В работах [57, 85], например, это могло быть поглощение или рассеяние на наночастицах воды (см., например, [86]).

С другой стороны, нельзя исключать и вероятность того, что очень малый диаметр ячейки в эксперименте [84] мог привести к усилению влияния побочных эффектов на результат измерений (например, к диффузии значительной доли димеров воды и их адсорбции на стенках). В этом случае возможна ситуация, когда результаты [84] могут иметь большее отношение к континууму, обусловленному исключительно крыльями линий мономера, а данные экспериментов [57, 85] могут соответствовать величине «полного» континуального поглощения водяным паром в реальной атмосфере, включающего и вклад димеров и, например, вклад нанокпель. Таким образом, вопрос о величине континуума в окне 1,6 мкм (и отчасти в окне 2,25 мкм) остается открытым и требует дополнительных исследований.

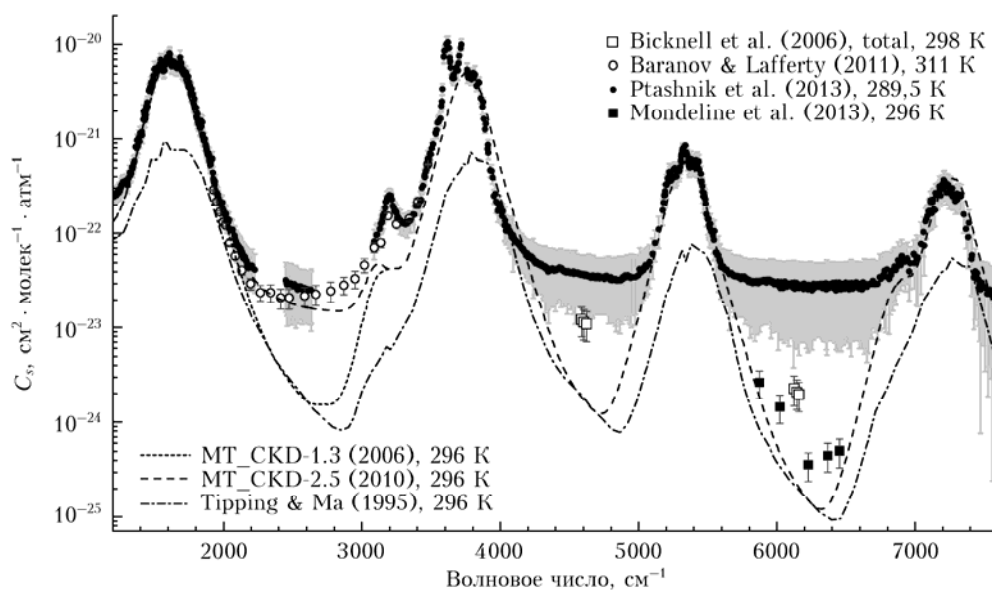


Рис. 10. Восстановленные сечения поглощения self-continuum в работах Bicknell et al. [54], Baranov & Lafferty [55], Ptashnik et al. [57] и Mondeline et al. [84] в сравнении с версиями 1.3 и 2.5 модели континуума MT_CKD [25] и моделью Tipping & Ma [40]. За пределами окна $2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ версия 1.3 совпадает с версией 2.5. Серым фоном показана погрешность данных [57]

Важную информацию для верификации разных моделей в описании континуума водяного пара дали эксперименты Cormier et al. [63, 87], выполненные методом спектроскопии внутрирезонаторного затухания в окне прозрачности 8–12 мкм. Восстановление континуума в них было выполнено всего на нескольких длинах волн, но с детальным исследованием температурной зависимости в области температур от 275 до 310 К. На основе сравнения полученной зависимости с разными моделями континуума авторы [63] сделали вывод в пользу димерной модели Vigasin [62] (рис. 11).

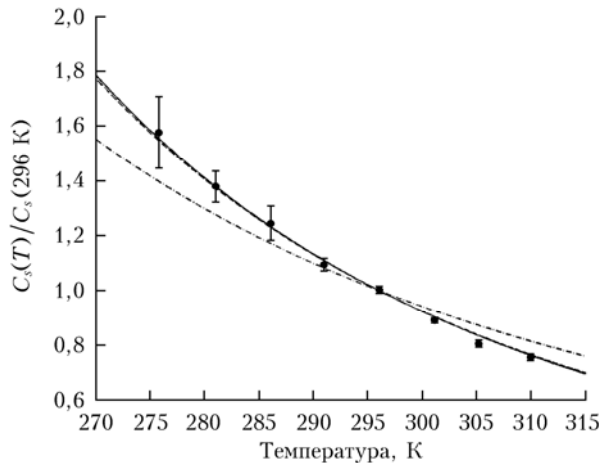


Рис. 11. Температурная зависимость сечения континуального поглощения (по отношению к 296 К) в чистом водяном паре, полученная в работе Cormier et al. [63], показана точками; сплошной линией показана сплайн-интерполяция данных; штриховой линией — зависимость, задаваемая моделью димеров воды [62] (уравнение (2) в тексте) при $n = 1,5$ (гармонический осциллятор) и энергией диссоциации димера $D_0 = 15,7$ кДж/моль [88], штрихпунктирной — зависимость согласно модели крыла линии Ma & Tipping [41]. Рисунок заимствован из работы [63]

В последние годы были получены убедительные экспериментальные доказательства димерной природы континуума не только в полосах ближнего ИК-диапазона [65], но и в области миллиметровых длин волн. Koshelev et al. [89] методом резонаторной спектроскопии провели наиболее точные на сегодня измерения континуального поглощения в этой спектральной области, в чистом водяном паре и в смеси с азотом, и получили его температурную зависимость в диапазоне температур 261–328 К. Новые данные находятся в хорошем согласии с расчетами *ab initio* [16] для стабильных димеров воды, оставляя (при повышении температуры) «место» для вклада метастабильных димеров (рис. 12, а).

Кроме того, в серии экспериментов группы Третьякова [90, 91] в спектральной области 100–260 ГГц впервые обнаружены регулярные скопления вращательных линий димера воды в спектре поглощения в равновесном водяном паре (рис. 12, б). Были выполнены оценки их полуширин (в чистом водяном паре и в смеси с азотом) и константы димеризации. Показано, что константа димеризации, как и ожидается из теории, не зависит от давления буферного

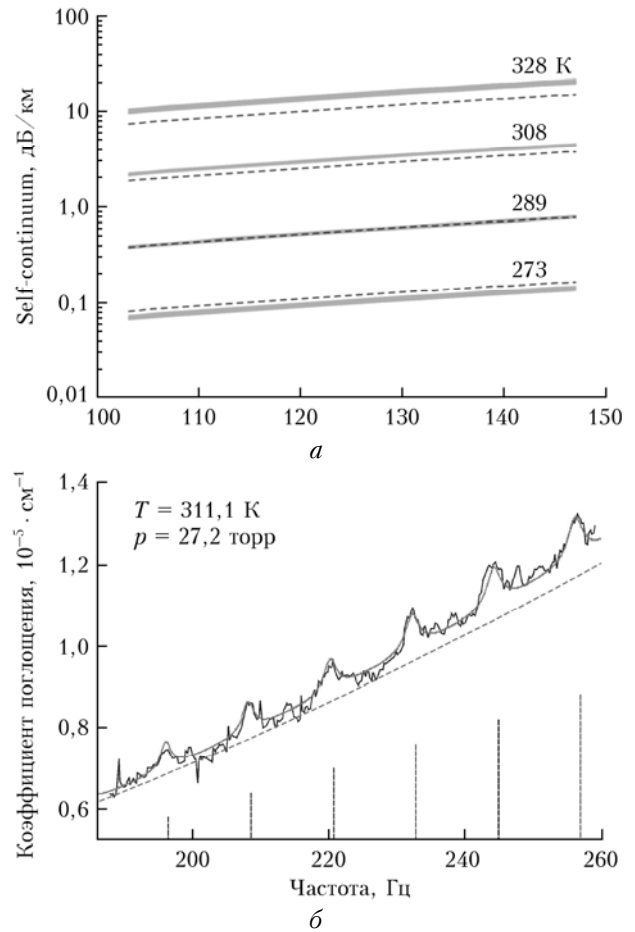


Рис. 12. Экспериментальные спектры континуального поглощения в чистом водяном паре в области миллиметровых длин волн (серые линии), полученные Koshelev et al. [89] при нескольких температурах, показаны в сравнении с *ab initio* расчетами [16] для димера воды (пунктир). Ширина линий экспериментальных спектров соответствует $\pm 3\sigma$ погрешности измерений. Рисунок заимствован из работы Koshelev et al. [89] (а). Экспериментальный спектр поглощения в чистом водяном паре (ломаная кривая), его моделирование набором лоренцевских контуров и континуальной подкладкой (гладкая кривая) и экспериментальная модель континуума из [89] (пунктирная линия). Вертикальными линиями показаны положения вращательных переходов в димере воды согласно [16] (б). Рисунок заимствован из работы Serov et al. [90]

газа [91]. Экспериментальные результаты [90, 91] являются следующей важной ступенькой в выявлении природы континуума. Более тонкая структура спектра димеров в миллиметровом диапазоне, по сравнению с обнаруженными ранее широкими субполосами димеров в полосах ближнего ИК-диапазона, дает дополнительную информацию о спектроскопических проявлениях димеров воды в атмосфере, что позволяет, например, оценить величину столкновительного уширения линий стабильного димера в равновесных условиях, максимально приближенных к условиям в реальной атмосфере.

В заключение данного раздела отметим несколько работ по измерению континуального поглощения водяного пара в коротковолновой области спектра.

Таких работ относительно мало, поскольку континуум водяного пара в этой спектральной области гораздо слабее, чем в ближнем или среднем ИК-диапазонах.

Так, в работе Sierk et al. [92] континуальное поглощение водяного пара в атмосфере в полосах 0,94 мкм (10600 см^{-1}) и 0,72 мкм (13900 см^{-1}) было восстановлено на основе наземных измерений солнечного излучения на наклонных трассах при больших зенитных углах Солнца (83–89°). Для определения содержания профиля водяного пара на длинной наклонной трассе использовались радиозонды и данные со станций GPS-метеорологии. В результате континуальное поглощение в указанных полосах было восстановлено с погрешностью от 15 до 20%, что является очень хорошим показателем для полевых измерений на неоднородной трассе. Было показано, что модель континуума MT_SKD-1.0 в среднем завывает континуум примерно в 2 раза в полосе 0,94 мкм и занижает его в 2 раза в полосе 0,74 мкм.

На периферии этих же полос в работах [93, 94] были проведены оптоакустические измерения континуального поглощения водяного пара в смеси с азотом при атмосферном давлении и температурах 295–300 К. Погрешность восстановления континуума составила 25–30%. При этом в области 0,900 мкм [94] экспериментальное значение континуума лучше соответствуют более старой модели SKD-2.4, превышая предсказания более новой версии модели MT_SKD на 75%, тогда как в области 0,694 мкм [93] экспериментальные значения континуального поглощения совпадают с предсказанием модели MT_SKD и в 1,5 раза меньше, чем значения, даваемые версией SKD-2.4.

Наконец, интересный и весьма дискуссионный результат был получен при восстановлении атмосферного континуума водяного пара на границе видимой и ультрафиолетовой областей спектра $24400\text{--}25200 \text{ см}^{-1}$ (0,405 мкм) методом cavity ring-down спектроскопии в работе Hargrove [95]. Автор обнаружил поглощение, имеющее явную квадратическую зависимость от концентрации водяного пара, и отнес его к поглощению димерами воды. В расчете на один димер сечение поглощения составило $(3\text{--}4) \cdot 10^{-22} \text{ см}^2 \cdot \text{димер}^{-1}$. При парциальном содержании водяного пара в приземном слое атмосферы около 1% (т.е. ~ 10 мбар) и константе димеризации $0,056 \text{ атм}^{-1}$ (при температуре $\sim 295 \text{ К}$) [95] это соответствует коэффициенту поглощения $\sim (4,5\text{--}6) \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Этот результат был весьма скептически прокомментирован одним из рецензентов, однако в Hargrove привел аргументированные ответы [96]. Таким образом, данный вопрос остается открытым и требует дальнейшего исследования.

Заключение

Приведенный выше обзор современного состояния дел по проблеме континуального поглощения излучения в водяном паре можно резюмировать следующими положениями.

1. На сегодняшний день можно сделать однозначный вывод о преобладающей «димерной» природе континуума воды в полосах ближнего ИК-диапазона и в миллиметровом диапазоне длин волн. Именно в этих спектральных участках эксперименты Ptashnik et al. [65, 73–76] и Tretyakov et al. [90, 91] показали наличие тех или иных спектральных особенностей в спектре континуума, которые находятся в хорошем согласии с результатами квантово-химических расчетов [16, 59, 60] спектра стабильных димеров воды. Вопрос о природе континуума в других спектральных областях, и особенно в окнах прозрачности атмосферы, пока остается открытым. Ввиду отсутствия явных спектральных особенностей димера воды в окнах прозрачности не исключено, что окончательный ответ о природе поглощения в этих окнах может быть дан только на основе теоретического подхода, основанного на достаточно точном разделении парных состояний («свободные» пары, связанные и квазисвязанные димеры) в фазовом пространстве с последующим учетом интенсивностей соответствующих переходов [58].

2. В настоящее время существует значительное противоречие между результатами разных измерений континуального поглощения как минимум в двух окнах прозрачности ближнего ИК-диапазона: 4600 см^{-1} (2,1 мкм) и 6300 см^{-1} (1,6 мкм) ([54, 56, 57] и [84]). Причиной этого разногласия могут быть как физически принципиально разные методы измерения, использованные в этих экспериментах, так и влияние неучтенных факторов. Для решения этой проблемы требуются дальнейшие исследования. Прояснить ситуацию могли бы, например, измерения, аналогичные [84], но в окне 2500 см^{-1} (4 мкм), где величина континуального поглощения достаточно хорошо известна как из лабораторных измерений методом Фурье-спектрометрии, так и из спутниковых данных. Полезными могли бы быть любые современные измерения континуального поглощения в окнах 2,1; 1,6 и 1,2 мкм на трассах длиной более 2–3 км для обеспечения более высоких значений оптической толщи континуума, чем полученные в работах [56, 57] (0,01–0,015). Основной проблемой полевых измерений континуума на длинных трассах, однако, является корректное исключение аэрозольной составляющей, маскирующей континуальное поглощение водяного пара.

3. Все известные «дальнекрыльевые» модели континуума [25, 51, 46, 47] *априори* подгоняются к полной величине экспериментального континуального поглощения. При этом лишь одна из них [51] использует параметры, величины которых могут быть верифицированы из независимых физических подходов. Именно эта теория описывает известные сегодня экспериментальные спектры континуума в окнах прозрачности наименее точно, оставляя при этом ряд вопросов к величине используемых параметров. Две другие модели [25, 46], хотя и апеллируют к определенным физическим механизмам, но являются, по сути, сугубо параметрическими, с параметрами, на основе которых трудно судить об истинной природе континуума. Альтернативной же по физическому

механизму теории димеров пока не хватает вычислительной мощности и/или нового подхода, который бы позволил достаточно точно предсказать димерное поглощение в окнах прозрачности ближнего ИК-диапазона.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований П.10.3.8 (проект ФНИ № 01201354620: «Исследование неселективного поглощения инфракрасного излучения газовыми составляющими атмосферы»).

- Held I.M., Soden B.J. Water vapor feedback and global warming // *Annu. Rev. Energy. Environ.* 2000. V. 25. P. 441–475.
- Clough S.A., Iacono M.J., Moncet J.-L. Line-by-line calculations of atmospheric fluxes and cooling rates: Application to water vapour // *J. Geophys. Res.* 1992. V. 97. P. 15761–15785.
- Kilsby C.G., Edwards D.P., Saunders R.W., Foot J.S. Water-vapour continuum absorption in the tropics: Aircraft measurements and model comparisons // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 1992. V. 118. P. 715–748.
- Shine K.P., Ptashnik I.V., Rädcl G. The water vapour continuum: Brief history and recent developments // *Surv. Geophys.* 2012. V. 33. P. 535–555. DOI: 10.1007/s10712-011-9170-y.
- Rubens H., Aschkinass E. Beobachtungen über Absorption und Emission von Wasserdampf und Kohlensäure im ultraroten Spectrum // *Ann. Phys.* 1898. V. 300. P. 584–601.
- Hettner G. Über das ultrarote Absorptionsspektrum des Wasserdampfes // *Ann. Phys.* 1918. V. 360. P. 476–496.
- Elsasser W.M. Far infrared absorption of atmospheric water vapour // *Astrophys. J.* 1938. V. 87. P. 497–507.
- Elsasser W.M. Note on atmospheric absorption caused by the rotational water band // *Phys. Rev.* 1938. V. 53. P. 768.
- Roach W.T., Goody W.M. Absorption and emission in the atmospheric window from 770 to 1250 cm^{-1} // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 1958. V. 84. P. 319–331.
- Bignell K., Saiedy F., Sheppard P.A. On the atmospheric infrared continuum // *J. Opt. Soc. Amer.* 1963. V. 53. P. 466–479.
- Викторова А.А., Жевакин С.А. Димер водяного пара и его спектр // *Докл. АН СССР.* 1966. Т. 171, № 4. С. 833–836.
- Викторова А.А., Жевакин С.А. Поглощение микроволн в воздухе димерами водяного пара // *Докл. АН СССР.* 1966. Т. 171, № 5. С. 1061–1064.
- Braun C., Leidecker H. Rotational and vibrational spectra for the H_2O dimer: Theory and comparison with experimental data // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. P. 3104–3113.
- Вигасин А.А., Членова Г.В. Спектр димеров воды в области длин волн > 8 мкм и ослабление излучения в атмосфере // *Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана.* 1984. Т. 20, № 7. С. 657–661.
- Yukhnevich G.V., Tarakanova E.G. Some properties of the potential energy surface and vibrational spectrum of a strong hydrogen bond complex // *J. Mol. Struct.* 1988. V. 117. P. 495–512.
- Scribano Y., Leforestier C. Contribution of water dimers absorption to the millimeter and far infrared atmospheric water continuum // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 234301-1–234301-12.
- Lee M.-S., Baletto F., Kanhere D.G., Scandolo S. Far-infrared absorption of water clusters by first-principles molecular dynamics // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. P. 214506-1–214506-5.
- 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.
- 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.
- Bignell K.J. The water-vapour infra-red continuum // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 1970. V. 96. P. 390–403.
- Burch D.E., Gryvnak D.A. Continuum absorption by H_2O vapor in the infrared and millimetre wave regions / A. Deepak, T.D. Wilkerson, L.H. Ruhnke (eds.). *Atmospheric water vapor.* N.Y.: Academic Press, 1980. P. 47–76.
- Burch D.E. Continuum absorption by H_2O // Report AFGL-TR-81-0300. Air Force Geophysics Laboratory. Hanscom AFB, MA. 1981. 46 p.
- Burch D., Alt R. Continuum absorption by H_2O in the 700–1200 and 2400–2800 cm^{-1} windows // Report AFGL-TR-84-0128. Air Force Geophysics Laboratory. Hanscom AFB, MA. 1984. 31 p.
- Burch D.E. Absorption by H_2O in narrow windows between 3000 and 4200 cm^{-1} // Report AFGL-TR-85-0036. US Air Force Geophysics Laboratory. Hanscom AFB, MA. 1985. 37 p.
- Mlawer E.J., Payne V.H., Moncet J.-L., Delamere J.S., Alvarado M.J., Tobin D.D. Development and recent evaluation of the MT_CKD model of continuum absorption // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2520–2556. DOI: 10.1098/rsta.2011.0295.
- Arefev V.N., Dianov-Klokov V.I. Attenuation of 10.6- μm radiation by water vapor and the role of $(\text{H}_2\text{O})_2$ dimers // *Opt. Spectrosc.* 1977. V. 42. P. 488–492.
- Arefev V.N., Dianov-Klokov V.I., Radionov V.F., Sizov N.I. Laboratory measurements of attenuation of CO_2 -laser radiation by pure water vapour // *Opt. Spectrosc.* 1975. V. 39. P. 560–561.
- Anderson P.W. Pressure broadening in the microwave and infra-red regions // *Phys. Rev.* 1949. V. 76. P. 647–671.
- Tsao C.J., Curmutte B. Line-widths of pressure broadened spectral lines // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1962. V. 2. P. 41–91.
- Fomin V.V., Tvorogov S.D. Formation of the far wing contour of spectral lines broadened by a foreign gas; analysis of exponential decrease of continuous absorption beyond the band head of the 4.3 μm band of CO_2 // *Appl. Opt.* 1973. V. 12. P. 584–589.
- Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В. Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
- Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
- 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.
- Thomas M.E., Nordstrom R.J. Line shape model for describing infrared absorption by water vapour // *Appl. Opt.* 1985. V. 24. P. 3526–3530.
- Fano U. Pressure broadening as a prototype of relaxation // *Phys. Rev.* 1963. V. 131. P. 259–268.
- Rosenkranz P.W. Pressure broadening of rotational bands. I. A statistical theory // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83. P. 6139–6144.
- Rosenkranz P.W. Pressure broadening of rotational bands. II. Water vapor from 300 to 1100 cm^{-1} // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 163–170.

38. Ma Q., Tipping R.H. A far wing line shape theory and its application to the water continuum // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 6290–6301.
39. Ma Q., Tipping R.H. A far wing line shape theory and its application to the foreign-broadened water continuum absorption III // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 818–828.
40. Tipping R.H., Ma Q. Theory of the water vapor continuum and validations // Atmos. Res. 1995. V. 36. P. 69–94.
41. Ma Q., Tipping R.H. The frequency detuning correction and the asymmetry of line shapes: The far wings of H₂O–H₂O // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 4102–4115.
42. Roberts R.E., Selby J.E.A., Biberman L.M. Infrared continuum absorption by atmospheric water–vapor in 8–12 μm window // Appl. Opt. 1976. V. 15. P. 2085–2090.
43. Clough S.A., Kneizys F.X., Davis R., Gamache R., Tipping R. Theoretical line shape for H₂O vapor: Application to the continuum / A. Deepak, T.D. Wilkerson, L.H. Ruhnke (eds.). Atmospheric water vapor. N.Y.: Academic Press, 1980. P. 25–46.
44. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W. Line shape and water vapor continuum // Atmos. Res. 1989. V. 23. P. 229–241.
45. Van Vleck J.H., Huber D.L. Absorption, emission, and linebreadths: A semi-historical perspective // Rev. Mod. Phys. 1977. V. 49. P. 939–959.
46. Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B. Calculation of water vapor absorption in a broad temperature interval // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111. P. 2298–2307.
47. Климешина Т.Е., Богданова Ю.В., Родимова О.Б. Континуальное поглощение водяным паром в окнах прозрачности атмосферы 8–12 и 3–5 мкм // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 9. С. 765–769.
48. 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.
49. Гордов Е.П., Творогов С.Д. Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
50. Bykov A.D., Klimeshina T.E., Rodimova O.B. On the vibrational dependence of the quantum intermolecular interaction potential // Proc. SPIE. 2014. V. 9292. P. 92920P-1–92920P-8. DOI: 10.1117/12.2075417.
51. 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. P. 124313-1–124313-17.
52. Klimeshina T.E., Rodimova O.B. Description of metastable states in the asymptotic line shape theory // Proc. SPIE. 2014. V. 9292. P. 92920F-1–92920F-6.
53. 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, N 12–13. P. 2291–2302.
54. Bicknell W.E., Cecca S.D., Griffin M.K., Swartz S.D., Flusberg A. Search for low-absorption regions in the 1.6- and 2.1-μm atmospheric windows // J. Directed Energy. 2006. V. 2, N 2. P. 151–161.
55. Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water-vapour continuum and selective absorption in the 3 to 5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363 K // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112. P. 1304–1313.
56. 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. D16305-1–D16305-16.
57. 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.
58. Vigasin A.A. Water vapor continuum: Whether collision-induced absorption is involved? // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 148. P. 58–64.
59. 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.
60. Kjaergaard H., Garden A., Chaban G., Gerber R., Matthews D., Stanton J. 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.
61. Salmi T., Hamminen 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.
62. Vigasin 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.
63. Cormier J.G., Hodges J.T., Drummond J.R. Infrared water vapor continuum absorption at atmospheric temperatures // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 114309-1–114309-10.
64. Pavlyuchko A.I., Vigasin A.A. The water dimer anharmonicity and the water vapor continuum absorption // Book of Abstracts: The 20th Int. conf. on high resolution molecular spectroscopy. Prague, Czech Republic. September 2–6, 2008. P. 147.
65. Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A. Water vapour self-continuum and water dimers. 1. Review and analysis of recent work // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112. P. 1286–1303.
66. Vigasin A.A. Bound, metastable, and free states of bimolecular complexes // Infrared Phys. 1991. V. 32. P. 461–470.
67. Epifanov S.Y., Vigasin A.A. Subdivision of phase space for anisotropically interacting water molecules // Mol. Phys. 1997. V. 90. P. 101–106.
68. Vigasin A.A. Bimolecular absorption in atmospheric gases / C. Camy-Peyret, A.A. Vigasin (eds.). Weakly interacting molecular pairs: unconventional absorbers of radiation in the atmosphere. Kluwer, Netherlands. 2003. P. 23–47.
69. Burch D.E., Gryvnak D.A., Patty R.R. Absorption of infrared radiation by CO₂ and H₂O. Experimental techniques // J. Opt. Soc. Amer. 1967. V. 57. P. 885–895.
70. Schenter G.K., Kathmann S.M., Garrett B.C. Equilibrium constant for water dimerization: Analysis of the partition function for a weakly bound system // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 1557–1566.
71. Vigasin A.A. On the possibility to quantify contributions from true bound and metastable pairs to infrared absorption in pressurized water vapour // Mol. Phys. 2010. V. 108. P. 2309–2313.
72. Lokshantov S.E., Ivanov S.V., Vigasin A.A. Statistical physics partitioning and classical trajectory analysis of the phase space in CO₂–Ar weakly interacting pairs // J. Mol. Struct. 2005. V. 742. P. 31–36.

73. 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 // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 2004. V. 130. P. 2391–2408.
74. Ptashnik I.V. Water dimers: An “unknown» experiment // *Atmos. Ocean. Opt.* 2005. V. 18, N 4. P. 324–326.
75. 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. L12808-1–L12808-5.
76. 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.
77. Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R., Williams R.G. Laboratory measurements of the water vapor continuum in the 1200–8000 cm^{-1} region between 293 and 351 K // *J. Geophys. Res.* 2009. V. 114. P. D21301-1–D21301-23.
78. 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.
79. 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. 014304-1–014304-7.
80. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov I.E., Barbe A., Benner C.D., Bernath P.F., Birk M., Bizocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Couderc T., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.L.G., Wagner G. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 4–50.
81. Baranov Yu.I. The continuum absorption in $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ mixtures in the 2000–3250 cm^{-1} spectral region at temperatures from 326 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 2281–2286.
82. Baranov Yu.I., Lafferty W.J. The water vapour self- and water-nitrogen continuum absorption in the 1000 and 2500 cm^{-1} atmospheric windows // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2578–2589. DOI: 10.1098/rsta.2011.0234.
83. Ptashnik I.V., McPheat R.A., Shine K.P., Smith K.M., Williams R.G. Water vapour foreign continuum absorption in near-infrared windows from laboratory measurements // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 2557–2577. DOI: 10.1098/rsta.2011.0218.
84. 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.
85. Пташник И.В., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М. Континуальное поглощение водяного пара в окнах прозрачности ближнего ИК-диапазона // *Оптика атмосф. и океана.* 2014. Т. 27, № 11. С. 970–975.
86. Горбунов А.А., Иголкин С.И. Кластерно-аэрозольный состав атмосферы и особенности определения влажности воздуха // *Научное приборостроение.* 2005. Т. 15, № 3. С. 88–93.
87. Cormier J.G., Ciurylo R., Drummond J.R. Cavity ring-down spectroscopy measurements of the infrared water vapor continuum // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. P. 1030–1034.
88. Goldman N., Leforestier C., Saykally R.J. Water dimers in the atmosphere. II. Results from VRT(ASP-W)III potential surface // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. P. 787–794.
89. Koshelev M.A., Serov E.A., Parshin V.V., Tretyakov M.Yu. Millimeter wave continuum absorption in moist nitrogen at temperatures 261–328 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 2704–2713.
90. Serov E.A., Koshelev M.A., Odintsova T.A., Parshin V.V., Tretyakov M.Yu. Rotationally resolved water dimer spectra in atmospheric air and pure water vapour in the 188–258 GHz range // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16, N 47. P. 26221-33-1–26221-33-15. DOI: 10.1039/c4cp03252g.
91. Tretyakov M.Yu., Serov E.A., Koshelev M.A., Parshin V.V., Krupnov A.F. Water dimer rotationally resolved millimeter-wave spectrum observation at room temperature // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. P. 093001-1–093001-4.
92. Sierk B., Solomon S., Daniel J.S., Portmann R.W., Gutman S.I., Langford A.O., Eubank C.S., Dutton E.G., Holub K.H. Field measurements of water vapor continuum absorption in the visible and near-infrared // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. P. D08307-1–D08307-20.
93. Tikhomirov A.B., Ptashnik B.V., Tikhomirov B.A. Measurement of the continuum absorption coefficient of water vapor near 14400 cm^{-1} (0.694 μm) // *Opt. Spectrosc.* 2006. V. 101, N 1. P. 84–94.
94. Пташник И.В., Каптанов В.А., Пономарев Ю.Н., Кривошукский Н.П., Кобицев С.М., Каблуков С.И. Определение коэффициента континуального поглощения водяного пара в области 0,900 мкм // *Оптика атмосф. и океана.* 2006. Т. 19, № 8. С. 684–686.
95. Hargrove J. Water dimer absorption of visible light // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2007. V. 7. P. 11123–11140. DOI: 10.5194/acpd-7-11123-2007.
96. URL: <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/7/11123/2007/acpd-7-11123-2007-discussion.html>
97. 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.

I.V. Ptashnik. Water vapour continuum absorption: Short prehistory and current status.

The weakly selective (continuum) absorption of electromagnetic radiation by water vapour is an important factor affecting the radiative balance of the Earth’s atmosphere, and is the main component of absorption in the IR atmospheric windows. The possible physical origin of this phenomenon is being discussed for more than 50 years. This paper gives a retrospective analysis and description of the current status in the problem of the water vapour continuum absorption. A brief description of the existing water vapour continuum models is presented including their advantages and shortcomings. The most interesting experimental and theoretical results of the recent years are discussed.