

УДК 535.14; 535.342; 539.196

Поглощение димерами воды в длинноволновом крыле вращательной полосы H_2O

О.Б. Родимова  *

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

Поступила в редакцию 9.06.2021 г.;
после доработки 22.08.2022 г.;
принята к печати 23.09.2022 г.

Оценен спектр поглощения стабильных димеров в длинноволновом крыле вращательной полосы H_2O на основе имеющихся экспериментальных данных по континуальному поглощению H_2O в этой области и расчетов, произведенных по асимптотической теории крыльев линий. В расчетах использовался контур спектральной линии вращательной полосы, описывающий спектральное и температурное поведение континуального поглощения H_2O в интервале 8–12 мкм. Полученный спектр стабильных димеров не противоречит расчетам с димерной моделью континуального поглощения.

Ключевые слова: водяной пар, континуальное поглощение, крылья спектральных линий, димерное поглощение; water vapor, continuum absorption, spectral line wings, dimer absorption.

Введение

Лабораторные измерения поглощения излучения водяным паром в длинноволновом крыле вращательной полосы H_2O до недавнего времени были сравнительно немногочисленны и неравномерно распределены по спектру. В области 3–12 cm^{-1} проводились измерения на отдельных частотах (см., например, [1–3]). В работах Берча поглощение чистым водяным паром было измерено в интервале 300–800 cm^{-1} при $T = 296, 338$ и 430 К [4, 5] и в интервале 0–50 cm^{-1} при 296 К [5, 6]. Рис. 11 в [5] содержит ссылки на более ранние работы 1946–1978 гг., в том числе на неопубликованные результаты R.A. Bohlander. Измерения континуального поглощения H_2O при $T = 293, 313, 333$ К в области 10–90 cm^{-1} представлены в [7]. В последнее время континуум водяного пара был подробно исследован на частотах 14–200 cm^{-1} в [8]. Эти измерения были продолжены в работах [9–11]. В [11] представлен обзор имеющихся в настоящее время исследований континуального поглощения в области вращательной полосы H_2O и результаты его моделирования, основанного на детализированном описании, которое включает в качестве отдельных компонент поглощение стабильными и метастабильными димерами воды и поглощение далекими крыльями мономеров.

Димеры воды всегда присутствуют в водяном паре, поэтому поглощение димерами является частью полного поглощения водяным паром. Выделение этого поглощения представляется сложной задачей,

так как спектр димеров в основном перекрывается со спектром молекул воды. В [12] удалось измерить последовательность групп линий вращательного спектра димера в области 4,8–9 cm^{-1} на фоне континуального поглощения. Это означало, что спектр димера был впервые идентифицирован в миллиметровом диапазоне при условиях, близких к атмосферным. В [8] измерения континуума были продлены до 200 cm^{-1} . Здесь континуальное поглощение не имело четкой структуры, однако при вычитании поглощения далекими крыльями линий молекул воды (рассчитанного согласно АТКЛ – асимптотической теории крыльев линий [13]) в области 80–170 cm^{-1} было обнаружено поглощение [14], которое и по положению, и по интенсивности можно соотносить со спектром стабильных димеров воды, полученным из квантово-механических расчетов.

В настоящей статье подход [14] применен к анализу дополнительных экспериментальных данных по континуальному поглощению H_2O в пределах вращательной полосы с целью выявить соответствие спектральной структуре стабильных димеров и сравнить результаты с поглощением отдельными компонентами континуума, полученными в [10, 11].

1. Ранние измерения континуального поглощения H_2O на частотах до 100 cm^{-1}

Наиболее представительны по частоте данные R.A. Bohlander, приведенные на рис. 11 в [5]. Они характеризуют континуальное поглощение чистым водяным паром в области 10–50 cm^{-1} при $T = 296$ К. Также интересными являются данные [7] в интервале

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

10–90 см^{-1} при трех температурах. Их анализ, однако, затрудняется тем обстоятельством, что континуальное поглощение в [5, 7] получено способом, отличным от ставшего традиционным после публикации [15]. Напомним, что величина континуума в [15] получается вычитанием из полного поглощения локального вклада линий в пределах $\pm 25 \text{ см}^{-1}$ от центра линии, причем «плинтус», т.е. часть локального вклада, ограниченная значением лоренцевского коэффициента поглощения на 25 см^{-1} , входит, как правило, в состав получаемого континуального поглощения. В работах Берча, в том числе в [5], континуальное поглощение получалось при вычитании из полного поглощения вклада линий, находящихся на расстоянии $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ от рассматриваемой частоты. Различие определений не могло не сказаться на величине определяемого континуума, что демонстрирует рис. 1. Здесь и далее расчет коэффициентов поглощения производился с контуром АТКЛ, описывающим спектральную и температурную зависимости поглощения H_2O в коротковолновом крыле вращательной полосы (в окне прозрачности 8–20 $\mu\text{м}$) [16] с параметрами, подогнанными к экспериментальным данным [17].

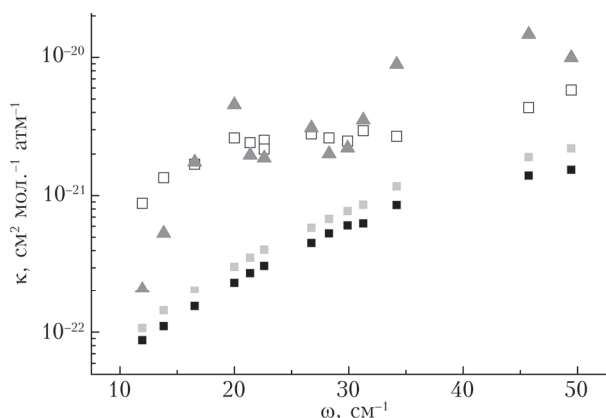


Рис. 1. Коэффициент поглощения H_2O при разных определениях континуума. Белые квадраты — данные R.A. Vohlander [5], треугольники — расчет АТКЛ континуума по схеме Берча, серые квадраты — расчет АТКЛ континуума по схеме СКД [15], черные квадраты — расчет АТКЛ континуума по схеме СКД без «плинтуса»

Так как рассчитываемое в АТКЛ поглощение включает все возможные парные взаимодействия, можно, как в [14], рассмотреть структуру разности экспериментального поглощения [5] и поглощения, рассчитанного по схеме Берча. На рис. 2 показана эта разность, а также для сравнения разность экспериментального поглощения [5] и рассчитанного по схеме СКД. Экспериментальное поглощение было взято на 10% меньше, чем приведенное в [5] из-за различия баз данных AFGL [5] и HITRAN, применяемой в настоящем расчете [18]. Приведены также спектральные характеристики стабильных димеров в рассматриваемом интервале частот, полученные при расчете вращательного спектра димеров [19], при расчете методами молекулярной динамики [20], в квантово-механическом расчете

с *ab initio* поверхностью потенциальной энергии, аппроксимированной аналитическим выражением [21] (см. также рис. 10, а в [22]). Как видно из рис. 2, данные Берча [5] с учетом расчета АТКЛ позволяют предполагать наличие поглощения стабильными димерами в области 10–30 см^{-1} .

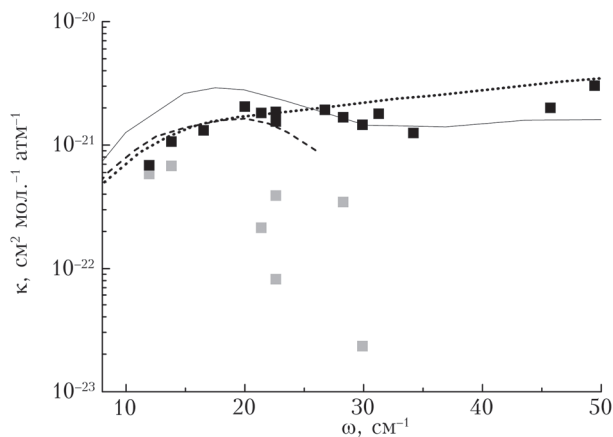


Рис. 2. Коэффициент поглощения, ассоциированный со стабильными димерами: серые квадраты — разность экспериментального поглощения [5] и рассчитанного по схеме Берча; черные квадраты — разность экспериментального поглощения [5] и рассчитанного по схеме СКД; пунктирная кривая — спектр димера, полученный в [19]; сплошная кривая — спектр димера [20]; точечная кривая — спектр димера [21] (отметим, что сечения в работе [20] приведены к константе димеризации 0,5 (как в работе [21]), поэтому они в 1,86 раз ниже, чем в [20])

Континуальное поглощение [7] в области 20–90 см^{-1} получено способом, также отличным от схемы СКД [23], а именно как разность между экспериментальным и рассчитанным по определенной модели резонансным поглощением, причем крылья резонансных линий обрезались на расстоянии 300 см^{-1} от центра. На рис. 3 показаны экспериментальные данные [7] и разность между экспериментальным континуумом и рассчитанным по АТКЛ, которую мы

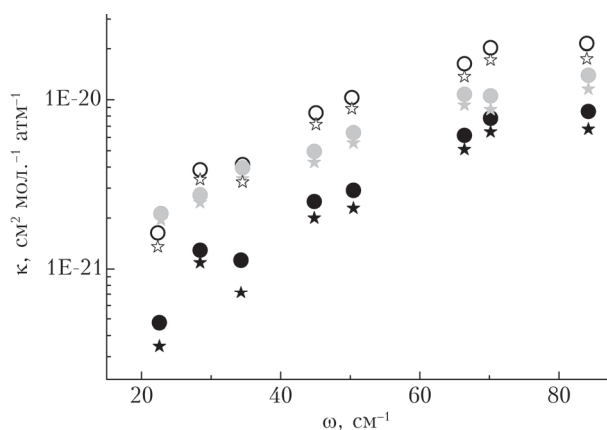


Рис. 3. Коэффициент континуального поглощения в области 20–90 см^{-1} : белые, серые, черные символы относятся к температурам 293, 313, 333 К соответственно; кружки — экспериментальные данные [7]; звезды — коэффициент поглощения, ассоциированный со стабильными димерами в рамках АТКЛ

связываем со стабильными димерами. Как можно видеть, к стабильным димерам относится большая часть поглощения, причем его величина увеличивается с ростом частоты.

2. Измерения континуального поглощения $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ на частотах до 350 см^{-1}

Подробные измерения континуального поглощения во вращательной полосе H_2O в работах [8–11] позволили продолжить анализ димерного поглощения с помощью АТКЛ. На рис. 4, 5 приведены результаты анализа. Видно, что в интервале $10-40\text{ см}^{-1}$ поглощение стабильными димерами составляет значительную часть континуального поглощения, несколько уменьшаясь к концу интервала. В интервале $50-350\text{ см}^{-1}$ поглощение стабильными димерами имеет максимум в области $100-200\text{ см}^{-1}$ и значительно спадает к концу интервала.

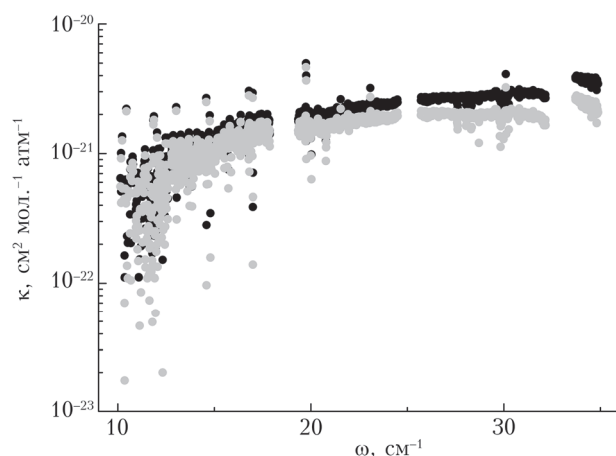


Рис. 4. Коэффициент континуального поглощения в области $10-40\text{ см}^{-1}$: черные кружки — экспериментальные данные [9]; серые кружки — коэффициент поглощения, ассоциированный со стабильными димерами в рамках АТКЛ

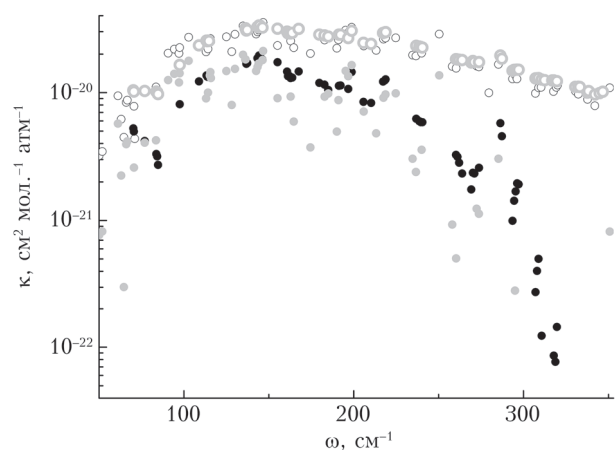


Рис. 5. Коэффициент континуального поглощения в области $50-350\text{ см}^{-1}$: открытые черные и серые кружки — экспериментальные данные [9] и [10] соответственно; черные и серые сплошные кружки — соответствующие коэффициенты поглощения, ассоциированные со стабильными димерами в рамках АТКЛ, полученные из данных экспериментов

Рис. 6 представляет модельные спектры стабильных димеров, полученные различными расчетными методами, а также вычитанием расчета АТКЛ из имеющихся экспериментальных данных по континуальному поглощению H_2O . Характерным во всех случаях является максимум на частотах между 100 и 200 см^{-1} . Величина максимума, оцененная по АТКЛ с данными [9, 10], оказывается выше, чем рассчитанная в [11, 20].

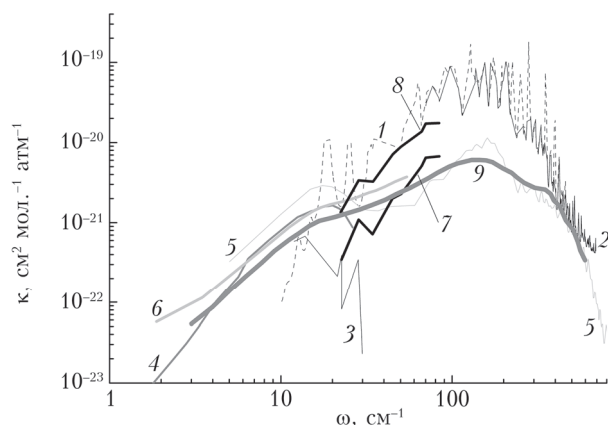


Рис. 6. Спектр стабильных димеров из разных источников: кривые 1 и 2 — коэффициент поглощения, ассоциированный со стабильными димерами в рамках АТКЛ с использованием данных [9, 10]; 3 — спектр стабильных димеров в рамках АТКЛ по данным Берча [5]; 4 — спектр димера, полученный в [19]; 5 — спектр димера [20]; 6 — спектр димера [21]; 7, 8 — спектры стабильных димеров в рамках АТКЛ по данным [7] при $T = 333$ и 293 К ; 9 — спектр стабильных димеров, рассчитанный в [11]

Заключение

В работе оценен спектр поглощения стабильных димеров в длинноволновом крыле вращательной полосы H_2O на основе имеющихся теоретических расчетов, а также на основе экспериментальных данных по континуальному поглощению H_2O в этой области и расчетов АТКЛ. Согласно общему выводу уравнений этой теории в расчет коэффициента поглощения включены все возможные парные взаимодействия, кроме тех, которые приводят к образованию стабильных димеров. В расчетах по АТКЛ в настоящей работе использовался контур спектральной линии вращательной полосы, описывающий спектральное и температурное поведение континуального поглощения H_2O в интервале $8-12\text{ мкм}$. Этот контур применялся в [14] для выделения поглощения стабильными димерами в области $80-170\text{ см}^{-1}$ на основе измерений [8]. Как показывает рис. 6, подобный анализ с экспериментальными данными [5, 7, 9, 10] позволяет оценить предположительный спектр стабильных димеров, не противоречащий расчетным данным [11, 19–21]. Таким образом, можно сделать вывод, что две основные гипотезы о природе континуального поглощения H_2O — поглощение далекими крыльями сильных линий и поглощение димерами воды — отражают

разные стороны одного явления, и их разумное объединение помогло бы детализировать физическую природу континуального поглощения.

Благодарность. Автор глубоко признателен авторам работ [10, 11] за предоставление оригинальных данных, полученных с помощью SOLEIL.

Список литературы

1. Bauer A., Godon M., Carlier J., Ma Q., Tipping R.H. Absorption by H₂O and H₂O-N₂ mixtures at 153 GHz // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1993. V. 50, N 5. P. 463–475.
2. Kuhn T., Bauer A., Godon M., Buhler S., Kunzi K. Water vapor continuum: Absorption measurements at 350 GHz and model calculations // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2002. V. 74. P. 545–562.
3. Furashov N.I., Katkov V.Yu. Humidity dependence of the atmospheric absorption coefficient in the transparency windows centered at 0.88 and 0.73 mm // Int. J. Infrared Mill. Waves. 1985. V. 6, N 8. P. 751–764.
4. Burch D.E., Gryznak D.A. Method of calculating H₂O transmission between 333 and 633 cm⁻¹. Report AFGL-TR-79-0054. AFGL, 1979. 51 p.
5. Burch D.E. Continuum absorption by atmospheric H₂O. Report AFGL-TR-81-0300. AFGL, 1982. 46 p.
6. Burch D.E. Continuum absorption by atmospheric H₂O // Proc. SPIE. 1981. V. 277. P. 28–39.
7. 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.
8. Odintsova T.A., Tretyakov 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.
9. Odintsova T., Tretyakov M.Yu., Zibarova A.O., Piralı O., Roy P., Campargue A. Far-infrared self-continuum absorption of H₂¹⁶O and H₂¹⁸O (15–500 cm⁻¹) // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 227. P. 190–200.
10. Odintsova T.A., Tretyakov M.Y., Simonova A.A., Ptashnik I.V., Piralı O., Campargue A. Measurement and temperature dependence of the water vapor self-continuum between 70 and 700 cm⁻¹ // J. Mol. Structure. 2020. V. 1210. P. 128046.
11. Odintsova T.A., Koroleva A.O., Simonova A.A., Campargue A., Tretyakov M.Yu. The atmospheric continuum in the “terahertz gap” region (15–700 cm⁻¹): Review of experiments at SOLEIL synchrotron and modeling // J. Mol. Spectrosc. 2022. V. 386. P. 111603-1–111603-10.
12. Третьяков М.Ю., Кошелев М.А., Серов Е.А., Паршин В.В., Одицова Т.А., Бубнов Г.М. Димер воды и атмосферный континуум // Успехи физ. наук. 2014. Т. 184, № 11. С. 1199–1215.
13. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
14. Богданова Ю.В., Родимова О.Б. Соотношение между поглощением мономерами и димерами водяного пара в пределах вращательной полосы H₂O // Оптика атмосф. и океана. 2018. Т. 31, № 5. С. 341–348; Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B. Ratio between monomer and dimer absorption in water vapor within the H₂O rotational band // Atmos. Ocean. Opt. 2018. V. 31, N 5. P. 457–465.
15. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W. Line shape and the water vapor continuum // Atmos. Res. 1989. V. 23, N 3–4. P. 229–241.
16. 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.
17. 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.
18. Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M. Pure water vapour continuum measurements between 3100 and 4400 cm⁻¹: Evidence for water dimer absorption in near atmospheric conditions // Geophys. Res. Lett. 2007. V. 34, N 12. P. L12808-1–5.
19. Вукторовова А.А., Жевакин С.А. Поглощение микроволн димерами водяного пара атмосферы // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194, № 3. С. 540–543.
20. 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. 214506-1–5.
21. 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.
22. 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.
23. Podobedov V.B., Plusquellic D.F., Fraser G.T. Investigation of the water-vapor continuum in the THz region using a multipass cell // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2005. V. 91. P. 287–295.

O.B. Rodimova. Dimer absorption in the long-wave wing of the rotational H₂O band.

The absorption spectrum of stable dimers in the long-wave wing of the rotation H₂O band is estimated proceeding from available experimental data on the H₂O continuum absorption in this region and calculations on the basis of the asymptotic line wing theory. The spectral line contour of the rotational band describing the spectral and temperature behavior of the H₂O continuum absorption in the 8–12 μm range was used in the calculations. The spectrum derived does not conflict with computations with the dimer model of the continuum absorption.