

А.Ф. Крупнов, Н.Ф. Зобов

О возможности экспериментального наблюдения отдельных вращательных линий димера воды в равновесной газовой фазе

Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород

Поступила в редакцию 5.06.2007 г.

Обсуждается вопрос о необходимости наблюдения отдельных спектральных линий димера воды в равновесной газовой фазе для решения вопроса о роли димерного поглощения излучения в атмосфере Земли. Рассчитаны интенсивности серии вращательных переходов между E_1^+ -состояниями в миллиметровой области длин волн. Рассмотрены достижимые чувствительности спектроскопического эксперимента в применении к резонаторному спектрометру нового типа и радиоспектрометру с акустическим детектором для наблюдения рассчитанных линий. Показана возможность измерения коэффициента поглощения и параметра уширения давлением отдельной линии димера воды с известными квантовыми числами перехода в равновесных условиях.

Предложение о возможной роли димеров воды в избыточном поглощении излучения атмосферой Земли было сделано более сорока лет назад [1]. Это предложение было с интересом встречено научным сообществом и вызвало волну исследований. В частности, в холодных сверхзвуковых пучках наблюдался микроволновый спектр димера воды [2] (хронология исследований и все экспериментальные данные на время публикации собраны в [3]; новые экспериментальные данные приведены в [4]). Это позволило определить структуру, вращательные и центробежные постоянные, инверсионные частоты и дипольный момент димера. Современные оценки величины энергии связи димера и результаты расчета вариационными методами статистической суммы димера воды приведены в [5].

Однако дискуссия о роли димеров воды в наблюдающемся атмосферном поглощении не прекращается. Происходит это потому, что еще никто никогда не наблюдал отдельной спектральной линии димера воды в равновесной газовой фазе, а теоретические расчеты неоднозначны. В атмосферных условиях отдельные линии димера сливаются друг с другом, образуя континуум. Мало того, этот континуум сливается с еще несколькими формами континуального поглощения, обусловленными спектрами, индуцированными соударениями молекул, дальними крыльями линий мономеров, а в условиях присутствия сторонних газов, как, например, в атмосфере, еще и спектрами комплексов «молекула воды – сторонний газ» (см., например [6–8]). При этом практически невозможно однозначное отделение вклада собственно спектра димера от еще более неопределенной континуальной части поглощения.

В этих условиях наиболее важной задачей является наблюдение в равновесной газовой фазе отдель-

ной надежно идентифицированной линии димера воды. Измерение коэффициента поглощения и ширины линии димера с известными квантовыми числами перехода и при известных температуре и давлении образца дало бы важные недостающие сведения для расчета спектра димера в равновесных условиях, характерных для атмосферы. Это также помогло бы отделению континуальной части поглощения излучения в атмосфере. Обсуждение эксперимента по наблюдению отдельной линии димера воды в равновесной газовой фазе требует оценки на основе имеющихся данных (и разумных предположений) возможных частот, интенсивностей и уширений конкретных вращательных линий димера, и оценки возможностей наблюдения этих линий при помощи соответствующей спектроскопической аппаратуры и методики.

Настоящая статья посвящена расчету надежно предсказываемой и одной из самых интенсивных серий линий миллиметрового вращательного спектра димера воды и обсуждению возможностей ее наблюдения в применении к спектрометрам миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов: недавно разработанному резонаторному спектрометру нового типа [9] и радиоспектрометру с акустическим детектором (РАД) (современная версия, см., например, [10]). Выбор спектрометров обусловлен продемонстрированной ими наивысшей чувствительностью при наблюдении довольно широких спектральных линий, какими могут оказаться линии димера при приемлемых интенсивностях. Напомним, что интенсивности линий димеров квадратично зависят от давления образца. Резонаторный спектрометр [9] работает при давлениях вплоть до атмосферного. Спектрометр РАД [10] работает при давлениях до ~ 5 торр. Видеоспектрометры достигают сравнимой чувствительности при много меньших давлениях (~ 0,1 торр), при которых

можно ожидать лишь значительно меньшей интенсивности спектральных линий димеров. Оба упомянутых спектрометра [9, 10] также близки к «нулевому» принципу приема сигналов от линий, что облегчает выделение «базовой линии» или аппаратной функции спектрометра. Оценки показывают, что в настоящее время возможно создание экспериментальной установки для наблюдения вращательных спектральных линий димера воды в равновесной газовой фазе с достаточным отношением сигнал-шум и достаточной точностью амплитудных и частотных измерений.

Расчету вращательного спектра димера воды посвящены работы [11, 12]. Ко времени появления работы [11] были известны не все молекулярные параметры димера, поэтому можно было делать только весьма грубые оценки. В работе [12] рассчитывалась лишь огибающая вращательного спектра димера при атмосферных условиях на основе известных к тому времени немногочисленных молекулярных параметров димера воды. Для наших целей эти расчеты недостаточны, так как нам требуется расчет конкретной вращательной линии (точнее, серии линий, так как условия наблюдения одной линии могут быть неблагоприятны). При этом мы можем воспользоваться появившимися к настоящему времени как экспериментальными измерениями частот нескольких десятков линий димера и его дипольного момента, так и теоретическим анализом его спектра [2–5].

Расчет всего миллиметрового спектра димера по-прежнему невозможен из-за большого числа отсутствующих или плохо определенных параметров. Однако можно провести экстраполяцию отдельных серий спектральных линий. Мы выбрали наиболее просто описываемую серию линий E_1^+ , $J+1 \leftarrow J$, $K=0$, начинающуюся у 12,3 ГГц, для которой измерены частоты девяти нижних вращательных переходов [2–4]. Частоты линий этой серии переходов $J+1 \leftarrow J$, $K=0$ для вытянутого слабо асимметричного волчка, которым является димер воды, описываются почти так же, как частоты вращательного спектра двухатомной молекулы, отличаясь только введением эффективной вращательной константы $B_{\text{эфф}}$:

$$\nu \approx 2B_{\text{эфф}}(J+1) - 4D_J(J+1)^3, \quad (1)$$

где для состояний E_1^+ : $B_{\text{эфф}} = 6160,6011(21)$ МГц; $D_J = 0,050079(91)$ МГц [3].

Для определенности дальнейших расчетов нами выбраны: частотный диапазон около 200 ГГц, удобный для обоих спектрометров, давление паров воды около 3 торр и температура около 270 К, при которой это давление равно давлению насыщенных паров воды. Приводимые формулы позволяют легко пересчитать необходимые параметры и к другим условиям. Отметим, что быстрая конденсация паров воды при понижении температуры оставляет мало свободы выбора параметров образца при условии достаточно высокого (по сравнению с атмосферным) разрежения.

В таблице приведены измеренные и рассчитанные нами по формуле (1) частоты линий рассматриваемой серии.

**Измеренные и расчетные частоты (МГц)
переходов димера воды в E_1^+ -состояниях с $K=0$**

Переход	Эксперимент	Расчет
$R(0)$	12320,997	12321,00
$R(1)$	24640,807	24640,80
$R(2)$	36958,13	36958,20
$R(3)$	49271,94	49271,99
$R(4)$	61580,86	61580,97
$R(5)$	73884,03	73883,94
$R(6)$	86179,50	86179,71
$R(7)$	98467	98467,06
$R(8)$	110745	110744,79
$R(9)$	—	123011,71
$R(10)$	—	135266,60
$R(11)$	—	147508,28
$R(12)$	—	159735,53
$R(13)$	—	171947,16
$R(14)$	—	184141,97
$R(15)$	—	196318,74
$R(16)$	—	208476,28
$R(17)$	—	220613,40
$R(18)$	—	232728,87
$R(19)$	—	244821,52
$R(20)$	—	256890,12

Максимальная ошибка в предсказании частот переходов за счет приведенных в [3] ошибок в определении $B_{\text{эфф}}$ и D_J составляет 3,3 МГц. Для нас основным является то, что ошибка в точности предсказания частот линий получается много меньше, чем оцененная ниже ширина линий.

Для расчета коэффициента поглощения мы используем обычное выражение [13]:

$$\alpha_{\text{max}}(\text{см}^{-1}) = \frac{8\pi^2 n_D f_m \nu_0^2 |\mu_{nm}|^2}{3ckT\Delta\nu}, \quad (2)$$

в котором n_D — число димеров в 1 см^3 ; f_m — доля димеров в нижнем из двух состояний перехода; ν_0 — центральная частота перехода; $|\mu_{nm}|$ — матричный элемент дипольного момента перехода; c — скорость света; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; $\Delta\nu$ — полуширина столкновительной линии по половинной интенсивности. Все значения величин — в системе СГСЕ.

В работе [5] приведены различные экспериментальные и теоретические оценки константы равновесия для реакции димеризации. Для температуры 270 К эти оценки лежат в пределах 0,05–0,1 атм^{–1}. Для расчета n_D возьмем некоторое среднее значение константы равновесия $K_p \approx 0,07 \text{ атм}^{-1}$, которое близко и к оценкам работы 2007 г. [14], и давление мономеров воды $P_m = 3 \text{ торр} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$. Тогда для давления димеров получим $P_D = K_p P_m^2 \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$. Корректируя число Лошмидта L к $T = 270 \text{ К}$ как $L' \approx 3 \cdot 10^{19} 1/\text{см}^3$, получим $n_D \approx L' P_D \approx 3 \cdot 10^{13} 1/\text{см}^3$.

В работе [5, табл. 4] приводятся рассчитанные колебательно-вращательные статистические суммы димера воды для уровней различных симметрий без учета спиновых статистических весов. Статистические веса также приведены в [5, табл. 1]. Их учет

дает значение колебательно-вращательной статистической суммы димера $Q_{VR} \approx 3,2 \cdot 10^6$ при $T = 270$ К. Доля димеров в нижнем состоянии перехода $J = 16 \leftarrow 15$, $K = 0$, E_1^\pm :

$$f_m \approx 6[(2J + 1)/Q_{VR}] \times \exp[-hB_{эф} J(J + 1)/kT] \approx 5 \cdot 10^{-5}. \quad (3)$$

Здесь учтены статистический вес состояний E_1^\pm , равный 3, и их двукратное вырождение.

Дипольный момент димера воды $\mu_a \approx 2,6$ Д = $2,6 \cdot 10^{-18}$ эл.-стат.ед. [2], а квадрат матричного момента дипольного момента перехода, усредненный по квантовым числам M , для перехода вытянутого слабо асимметричного волчка $J + 1 \leftarrow J$, $K = 0$, при $J \gg 1$ приблизительно равен $|\mu_{mn}|^2 \approx \mu_a^2/2$ [13].

Для расчета нам еще потребуются оценки параметра уширения линий димера давлением паров воды. Оценим его на основании следующих соображений. При столкновениях сильно полярных молекул основную роль в уширении играет диполь-дипольное взаимодействие. Полагая (грубо), что параметр уширения пропорционален дипольным моментам сталкивающихся молекул, получим оценку увеличения параметра уширения при столкновениях димера с мономерами воды по сравнению с уширением линий мономера $\sim 1,4$ раза, т.е. параметр уширения линий димера $\sim 22\text{--}28$ МГц/торр. Наибольший из известных параметров самоуширения для сильно полярной молекулы CH_3CN с дипольным моментом $\sim 3,9$ Д составляет ~ 50 МГц/торр [15], что не противоречит вышеприведенной оценке. Экспериментальные наблюдения в равновесном состоянии линий наиболее близкого к димеру воды комплекса $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{HF}$ [16] также согласуются с этим порядком величины уширения. Нами для оценки принято большее из получающихся значений $\Delta\nu_{\text{дим}} \sim 30$ МГц/торр, и при давлении ~ 3 торр полуширина линии составит около 100 МГц.

Подставляя все значения в формулу для максимального поглощения линии, получим

$$\alpha_{\text{max}} \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}. \quad (4)$$

Так как мы не знаем точно, какие параметры определяют интенсивность линий, то не стремимся в настоящей оценке приводить много значащих цифр. Кроме упомянутых выше неопределенностей, в [5], например, указывается, что ошибка в значении энергии диссоциации в 50 см^{-1} (при энергии диссоциации D_0 из расчетов *ab initio* 1230 см^{-1}) приводит к изменению константы равновесия K_p на 26%. Точная экспериментальная величина D_0 отсутствует, а все ее существующие оценки содержат неопределенности больше 50 см^{-1} . Другие источники неопределенности связаны, например, с вопросом об учете или неучете в статистических суммах метастабильных состояний димера [5] и пр. Однако полученные оценки порядка величины интенсивности линий уже позволяют оценить возможности их наблюдения.

Резонаторный спектрометр типа [9] успешно использовался для наблюдения атмосферных спектраль-

ных линий молекул воды и кислорода непосредственно при атмосферном давлении. Сравнение рассчитанного коэффициента поглощения линии $\sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ и достигнутой чувствительности нового резонаторного спектрометра $4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ [9] показывает, что наблюдение отдельной линии димера в условиях равновесия в принципе возможно. Такая возможность никогда не указывалась ранее. Однако весьма желательно повышение ожидающегося отношения сигнал-шум для лучшего исключения аппаратной функции и других мешающих факторов (например, соседних линий димера, не учтенных в расчете, континуального поглощения и т.п.). Продемонстрированная в [9] чувствительность относится к одной точке по частоте. Для наблюдения же довольно широкой линии (и ее измерений) представляется необходимым сканирование некоторой области частот. К счастью, улучшение чувствительности спектрометра возможно. В [9] в качестве приемника использовался обычный СВЧ-детектор. При замене его на существующие в настоящее время InSb-болометры при температуре жидкого гелия (либо на супергетеродинный приемник) можно ожидать значительного выигрыша в чувствительности. Например, сравнивая для определенности детектор и гелиевый болومتر, можно ожидать выигрыша в чувствительности около двух порядков.

Нам трудно предусмотреть все проблемы, которые будут решаться в ходе эксперимента. Весьма важной, по нашему мнению, будет применение уже развитой техники замещения образца для исключения аппаратной функции [17]. Для наблюдения линии димера воды потребуется некоторое изменение методики эксперимента по сравнению с [9]. Для сканирования линий при атмосферном давлении в [9] использовался «перескок» с одной продольной моды резонатора Фабри–Перо на соседнюю и т.д., что давало достаточно малый шаг для получения профиля линии «по точкам» без механической перестройки резонатора. При этом расстояние между модами составляло ~ 380 МГц. В предполагаемом опыте ширина линии ожидается намного уже атмосферной, и частоту резонатора нужно будет сканировать с меньшим шагом в пределах около 200–300 МГц. При этом нужно будет обеспечить воспроизводимость сканирования частоты резонатора Фабри–Перо, например, перемещением одного из зеркал с помощью пьезопреобразователя или же теплового расширения держателя зеркала. Можно ожидать, что линия будет наблюдаться на довольно изрезанном фоне. По-видимому, потребуются как замещение образца, так и вариация его давления и температуры. Желательно наблюдение возможно большего числа спектральных линий серии для их надежного отождествления.

В спектрометре РАД ранее уже была достигнута чувствительность $\sim 6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ [18] в области давлений $\sim 0,1\text{--}5$ торр. Такая чувствительность достигалась применением достаточно мощных ламп обратной волны (ЛОВ), так как в этом типе спектрометров чувствительность прямо зависит от мощности источника излучения и резонаторной (ненастраиваемой) ячейки. В настоящее время получение мощных ЛОВ представляется затруднительным, однако возможно

использование других мощных источников излучения и усилителей миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов (см., например [19–21]). При этом если мощность ЛОВ измерялась сотнями милливатт, то мощность описанных в [19–21] источников излучения варьируется от 1 Вт на частотах ~200 ГГц до ~50 Вт на частотах ~100 ГГц. Таким образом, и в этом случае возможно повышение чувствительности, которое позволило бы также работать с меньшими давлениями образца, т.е. при большем спектральном разрешении. В случае использования спектрометра РАД отпадает необходимость механического сканирования диапазона. Методика замещения образца для спектрометра РАД разработана в [22].

Таким образом, сравнение оценок интенсивности линий димеров и чувствительности спектрометров показывает возможность постановки в настоящее время эксперимента по наблюдению отдельных вращательных линий димеров воды в равновесной газовой фазе. Измерение их основных параметров (интенсивности и ширины линий) решило бы одну из остающихся важных проблем в изучении спектроскопических параметров атмосферы, которое в настоящее время приобретает большое значение в связи с развитием глобального дистанционного зондирования атмосферы Земли с космических аппаратов для прогноза погоды и изменений климата.

Авторы благодарят М.Ю. Третьякова за полезные замечания в адрес данной статьи.

Работа была частично поддержана грантами РФФИ № 05-02-17522-а и 06-02-16082-а.

1. Викторова А.А., Жевакин С.А. Поглощение микроволн в воздухе димерами водяного пара // Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. № 5. С. 1061–1064.
2. Dyke T.R., Mack K.M., Muentner J.S. The structure of water dimer from beam-electric resonance spectroscopy // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. N 2. P. 498–510.
3. Fraser G.T., Suenram R.D., Coudert L.H. Microwave electric-resonance optothermal spectroscopy of (H₂O)₂ // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 11. P. 6077–6085.
4. Keutsch F.N., Goldman N., Harker H.A., Leforestier C., Saykally R.J. Complete characterization of the water dimer vibrational ground state and testing the VRT(ASP-W)III, SAPT-5st, and VRT(MCY-5f) surfaces // Mol. Phys. 2003. V. 101. N 23–24. P. 3477–3492.
5. Scribano Y., Goldman N., Saykally R.J., Leforestier C. Water Dimers in the Atmosphere III: Equilibrium Constant from a Flexible Potential // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. N 16. P. 5411–5419.
6. Vigasin A.A. Water vapor continuous absorption in various mixtures: possible role of weakly bound complexes //

- J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2000. V. 64. N 1. P. 25–40.
7. Ma Q., Tipping R.H., J. Water vapor continuum in the millimeter spectral range // Chem. Phys. 1990. V. 93. N 9. P. 6127–6130.
8. Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere // C. Camy-Peyret, A.A. Vigasin, Eds. // Nato Science Series, IV. Earth and Environ. Sci. 2003. V. 27. Kluwer Academic, L.
9. Krupnov A.F., Tretyakov M.Yu., Parshin V.V., Shanin V.N., Myasnikova S.E. Modern Millimeterwave Resonator Spectroscopy of Broad Lines // J. Mol. Spectrosc. 2000. V. 202. N 1. P. 107–115.
10. Krupnov A.F., Golubiatnikov G.Yu., Markov V.N., Sergeev D.A. Pressure Broadening of the Rotational Line of Oxygen at 425 GHz // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 215. N 2. P. 309–311.
11. Викторова А.А., Жевакин С.А. Вращательный спектр димера водяного пара // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. № 2. С. 291–294.
12. Вигасин А.А., Членова Г.В. Вращательный спектр димеров (H₂O)₂ при атмосферных условиях // Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. и океана. 1983. Т. 19. № 7. С. 703–708.
13. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1959. 757 с.
14. Пташник И.В. Континуальное поглощение водяного пара в центрах полос ближнего ИК-диапазона: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Томск: ИОА СО РАН, 2007. 41 с.
15. Fabian M., Morino I., Yamada K.M.T. Analysis of the line profiles of CH₃CN for the $J = 5 \leftarrow 4$ and $J = 6 \leftarrow 5$ rotational transitions // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 190. N 2. P. 232–239.
16. Belov S.P., Demkin V.M., Zobov N.F., Karyakin E.N., Krupnov A.F., Kozin I.N., Polyansky O.L., Tretyakov M.Yu. Microwave Study of the Submillimeter Spectrum of the H₂O–HF Dimer // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 241. N 2. P. 124–135.
17. Tretyakov M.Yu., Parshin V.V., Koshelev M.A., Shanin V.N., Myasnikova S.E., Krupnov A.F. Studies of 183 GHz water line: broadening and shifting by air, N₂ and O₂ and integral intensity measurements // J. Mol. Spectrosc. 2003. V. 218. N 2. P. 239–245.
18. Казаков В.П. Повышение чувствительности сканирующего субмиллиметрового спектрометра РАД применением ненастраиваемого резонатора // Изв. вузов. Радиофиз. 1980. Т. 23. № 6. С. 877–879.
19. <http://www.cpii.com/docs/library/7/general.PDF>.
20. http://www.engr.wisc.edu/ece/faculty/booske_john/THzmVEDTWTpaper.pdf.
21. <http://www.millitech.com/pdfs/c3.pdf>.
22. Tretyakov M.Yu., Koshelev M.A., Dorovskikh V.V., Makarov D.S., Rosenkranz P.W. 60-GHz oxygen band: precise broadening and central frequencies of fine structure lines, absolute absorption profile at atmospheric pressure, revision of mixing coefficients // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 231. N 1. P. 1–14.

A.F. Krupnov, H.F. Zobov. About a possibility of experimental observation of dimer water individual rotational lines in equilibrium gas phase.

Question about the necessity to observe resolved spectral lines of water dimer in equilibrium gas phase for solving problem of radiation absorption by dimers in Earth atmosphere is discussed. Intensities of a series of rotational transitions between E_1^+ states in millimeter wave range are calculated. Reachable sensitivities of spectroscopic experiment are discussed in connection with modern resonator spectrometer and spectrometer with acoustic detector RAD. The possibility of absorption coefficient and pressure broadening parameter measurement for resolved water dimer line with known transition quantum numbers in equilibrium conditions is shown.