

## К вопросу о возможности наблюдения линий миллиметрового спектра димера воды в равновесной газовой фазе

А.Ф. Крупнов, М.Ю. Третьяков\*

*Институт прикладной физики РАН  
603600, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46*

Поступила в редакцию 7.04.2008 г.

Ранее было предложено (А.Ф. Крупнов и др. // Оптика атмосферы и океана. 2007. Т. 20. № 9. С. 772–776) для обнаружения спектра димера воды в равновесном состоянии наблюдать отдельные вращательные линии димера воды в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн при высоком разрешении, и была показана достаточность чувствительности некоторых типов микроволновых спектрометров для наблюдения линий димера с рассчитанным нами коэффициентом поглощения. В настоящей статье рассматриваются условия такого наблюдения отдельной линии димера на фоне суммарного поглощения излучения парами воды в миллиметровом диапазоне. Показано, что рассчитанная интенсивность отдельной вращательной линии димера лишь в несколько раз меньше полного континуального поглощения парами воды и поглощение димерами воды составляет основную часть всего наблюдающегося поглощения парами воды в миллиметровом диапазоне. Таким образом, предложенное нами ранее направление исследований представляется перспективным для обнаружения димеров воды в равновесных условиях, попытки которого ведутся уже около 40 лет.

*Ключевые слова:* димер воды, континуальное поглощение, равновесные условия, миллиметровые волны.

### Введение

Указание на то, что в водяном паре часть молекул воды находится в ассоциированном состоянии, можно найти, например, в работах 30-х гг. прошлого века Г.С. Ландсберга, отмечавшего наличие равновесного состояния в водяном паре между изолированными и ассоциированными молекулами и показавшего, что изменение температуры пара приводит лишь к смещению этого равновесия, но не приводит к постепенному ослаблению водородных связей между ассоциированными молекулами [1]. Вопрос о наличии молекул воды в земной атмосфере, находящихся в простейшем ассоциированном состоянии, т.е. в виде димера воды, и, более того, о возможности объяснения этим наблюдаемого в эксперименте избыточного по сравнению с линиями мономеров воды поглощения излучения миллиметрового и субмиллиметрового (ММ и СубММ) диапазонов волн был впервые четко поставлен в 60-х гг. в работах Викторовой и Жевакина (см., например, [2]).

Попытки обнаружить поглощение излучения в атмосфере Земли димерами воды предпринимались практически с 1966 г. [2]. Имеется также целый ряд работ, сообщавших о результатах обнаружения такого поглощения, но они впоследствии не нашли

подтверждения. К наиболее ранним, по-видимому, можно отнести работу [3], а к наиболее известным в последнее время — работу 2003 г. [4]. Публикация этих работ, разделенных 34 годами, в самых высокорейтинговых научных журналах свидетельствует о большом интересе к этой проблеме, не прошедшем за последние сорок лет. Длительная история исследований свидетельствует также о трудности проблемы, не решенной до сих пор.

Обычно рассматривается и исследуется экспериментально поглощение димерами воды в атмосферных условиях, т.е. при сравнительно большом суммарном давлении газов, которое приводит к слиянию отдельных линий димера воды и делает поглощение димерами неотличимым от других видов континуального поглощения. Разумеется, в исследовании распространения излучения в атмосфере конечной целью является именно изучение поглощения в атмосферных условиях. Однако спектрально неразрешимое смешивание различных видов поглощения весьма усложняет задачу их разделения.

Особенные трудности в выделении континуальной части поглощения излучения атмосферой возникают из-за неточности и неполноты используемой базы данных о линиях мономера воды, попадающих в исследуемый диапазон. Наиболее трудна эта задача для высокочастотных областей спектра (оптика). Например, после появления работы [4] авторы [5] обнаружили более двухсот новых линий мономера воды в рассматриваемой в [4] области спектра,

\* Андрей Федорович Крупнов (kru@appl.sci-nnov.ru);  
Михаил Юрьевич Третьяков (trt@appl.sci-nnov.ru).

считавшейся свободной от линий мономеров (это не единственный предмет критики работы [4]; повторение измерений [4] в тропических условиях, где поглощение излучения димерами должно было бы быть в 5 раз больше, чем в средних широтах, показало отсутствие этого эффекта [6]).

Автор работы [6] считает причиной своей неудачи в обнаружении димеров именно неточность и неполноту баз данных о линиях мономера воды. Согласно новейшей обзорной статье [7] спектрально неразрешимое димерное поглощение в центрах полос 1,9 и 2,8 мкм все же было обнаружено, хотя автор [7] говорит о необходимости независимой верификации этого результата и проведения дополнительных тщательных измерений континуума в лабораторных условиях.

Другим направлением исследований могла бы стать рассмотренная нами в [8] возможность наблюдения в равновесной газовой фазе отдельных вращательных линий димера со строго определенными квантовыми числами в ММ- и СубММ-диапазонах. Несмотря на очевидные экспериментальные трудности, достоинством такого прямого подхода может быть устранение неопределенностей, связанных с разделением вкладов в поглощение мономеров, континуума, вызванного столкновениями, и собственно димеров. В этом отношении положительным является и то обстоятельство, что попадающие в этот диапазон линии мономеров немногочисленны и хорошо изучены. В работе [8] была рассчитана интенсивность отдельных вращательных линий димера воды в равновесной газовой фазе и впервые указана достаточность для их наблюдения чувствительности несколько усовершенствованных существующих микроволновых спектрометров ММ-диапазона. В частности, для одной из наиболее интенсивных спектральных серий симметрии  $E$  коэффициент поглощения в линии  $R(15)$  у частоты 200 ГГц при давлении паров воды около 3 торр и температуре 270 К оказывается равным примерно  $4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$  [8].

Для практической постановки эксперимента значительный интерес представляет выяснение условий наблюдения отдельных линий димера воды на фоне всего вращательно-колебательно-инверсионного спектра димера и континуального поглощения, обусловленного мономерами воды (как в крыльях линий мономеров, так и в континууме, вызванном столкновениями). Как уже указывалось в [8], в настоящее время достаточно точный прямой расчет всего спектра димера невозможен ввиду отсутствия либо плохой определенности ряда параметров димера, и нам доступны лишь оценки на основе имеющихся теоретических и экспериментальных работ. В настоящей статье рассмотрены результаты недавних [9–11], а также более ранних [12, 13] работ, в которых даны теоретические и экспериментальные оценки интенсивности спектра димера и континуума в рассматриваемой области и предложены некоторые пути дальнейшего продвижения.

Крылья линий мономеров в рассматриваемом нами диапазоне могут быть легко рассчитаны и имеют плавные зависимости от частоты. В то же время

оставшееся поглощение все еще является предметом исследований. При общей плавной зависимости от частоты оно может иметь спектральные особенности (часть из которых может явиться искомым дискретным спектром димера воды). Все эти виды поглощения, разумеется, наблюдаются на фоне аппаратной функции спектрометров.

В экспериментах при больших давлениях и описывающих их эмпирических зависимостях «континуум» включает в себя как неразрешенный спектр димеров воды, так и действительно континуальную часть поглощения, обусловленную, например, поглощением, индуцированным соударениями. В наших целях желательно разделить эти различные виды поглощения, но это возможно лишь при высоком разрешении, т.е. при малых давлениях паров воды. Соответственно желательно иметь расчет спектра димера при высоком разрешении, а не огибающие спектра, которые обычно приводятся в работах.

Сравним результаты, полученные нами в [8] и авторами работы [10], в которой поглощение в континууме определялось вычитанием расчетного спектра мономера из измеренного суммарного поглощения. Таким образом, полученное в [10] поглощение включало и (усредненное по условиям опыта) поглощение линиями собственно димера воды, давая, в этом смысле, верхнюю границу рассчитанного в [8] поглощения. Полученное в [10] континуальное поглощение парами воды в диапазоне от 10 до  $70 \text{ см}^{-1}$  ( $300\text{--}2100 \text{ ГГц}$ ) описывается формулой

$$A_C = K_{\text{self}} (300/T)^n P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \nu^2 L, \quad (1)$$

где  $K_{\text{self}} = 3,83 \text{ (дБ/км)/(кПа} \cdot \text{ТГц)}^2$ ;  $n = 8,8$ ;  $T$  — температура;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — давление паров воды;  $\nu$  — частота;  $L$  — длина трассы поглощения. Подставляя в (1) использовавшиеся нами в работе [8] значения  $P = 3 \text{ торр} = 0,399 \text{ кПа}$ ,  $\nu = 200 \text{ ГГц}$ ,  $T = 268 \text{ К}$  и учитывая, что  $1 \text{ дБ/км} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ , получим при  $L = 1 \text{ см}$  коэффициент поглощения на нашей частоте  $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ . То есть искомый (рассчитанный) пик единичной линии лишь в 3–4 раза меньше всего спектрально-неразрешенного континуума (включая и рассматриваемую линию).

Судя по спектру димера воды в области перехода  $R(6)$  у 86 ГГц, полученному в холодных пучках [15], ожидаемые в эксперименте в равновесных условиях спектральные особенности могут состоять из нескольких неразрешенных спектральных линий димера одного и того же перехода  $J + 1 \leftarrow J$ , но с различными  $K$ , что увеличит интенсивность суммарной линии; разделение же вкладов отдельных линий с различными  $K$  вполне возможно, так как их частоты и интенсивности (в равновесной фазе) можно рассчитать по константам, известным из низкотемпературных измерений [15].

Сравним теперь данные нашей работы [8] еще и с результатами экспериментального исследования континуума в диапазоне 150–350 ГГц, представленными в работе [11]. Значения коэффициентов формулы (1), полученные авторами [11]:  $K_{\text{self}} \approx$

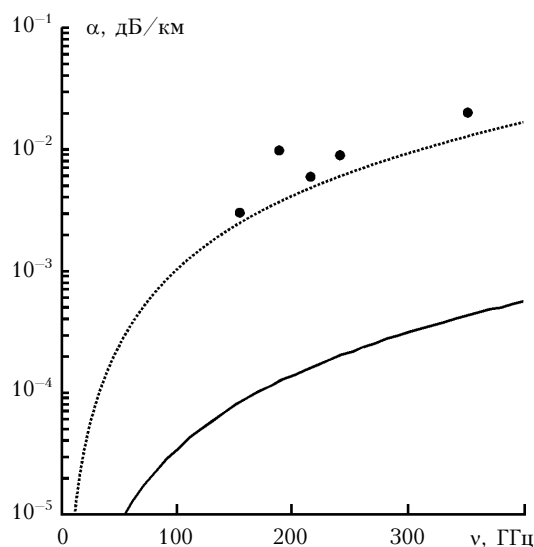
$\approx 9 \cdot 10^{-8}$  (дБ/км)/(гПа · ГГц)<sup>2</sup> и  $n \approx 8$ , позволяют рассчитать коэффициент суммарного континуального поглощения в парах воды, составляющий на частоте 200 ГГц при 3 торр и 270 К около  $3 \cdot 10^{-7}$  см<sup>-1</sup>. (Мы используем для оценок приближенные усредненные значения несколько отличающихся между собой результатов обработок по различным моделям, выполненных в [11]). Значит, и по данным [11] экспериментатору придется искать дискретную линию димера, в худшем случае, только на порядок меньшую всего континуального поглощения. Расчет по данным [10, 11] расходится «всего» примерно в два раза. Такое расхождение двух совершенно разных экспериментов, по-разному обработанных, нам представляется в настоящее время возможным.

Аналогичным образом можно провести сравнение результата нашего расчета [8] с величиной континуального поглощения, полученной по данным работы [12], вошедшей в широко используемую в настоящее время в мире модель MPM (Millimeter-wave Propagation Model) и составляющей в наших условиях  $2,5 \cdot 10^{-7}$  см<sup>-1</sup>, с расчетом по известной модели континуума СКД [13], дающим значение  $3,4 \cdot 10^{-7}$  см<sup>-1</sup>, а также с результатами измерения водяного континуума в полевых условиях в диапазоне 190–260 ГГц [14], дающими значения поглощения при пересчете к нашим условиям от 1,1 до  $1,5 \cdot 10^{-7}$  см<sup>-1</sup>. Как видно, все эти значения континуального поглощения также несколько различаются между собой, но согласуются по порядку величины.

Работа [9] содержит расчет спектра собственно димера воды. Сравнение результатов расчетов [9] с экспериментальными результатами [10, 11] приведено в [9, рис. 12 и 13]. Расчет [9], позволяющий продвинуться далее в оценке соотношения между интенсивностями линий димера и оставшимся континуумом, представляет несомненный интерес, хотя он выполнен опять «по огибающей», т.е. с низким спектральным разрешением. Для дальнейшего сравнения необходимо, однако, вначале рассмотреть причины несогласия внутри самой работы [9], где на одной странице по результатам рассмотрения рис. 12 утверждается, что, как и ожидалось авторами, димер воды ответствен лишь за малую часть наблюдающегося в диапазоне 150–400 ГГц континуального поглощения парами воды, а на следующей — из анализа рис. 13 делается вывод, что водяные димеры вносят важный вклад в поглощение парами воды миллиметрового излучения, т.е. практически в том же диапазоне. В Заключении же работы [9] говорится, что экспериментально наблюдающееся поглощение водяным континуумом в миллиметровом диапазоне может быть вполне объяснено исключительно димерным поглощением. К счастью, частотные диапазоны по оси абсцисс рис. 12 и 13 имеют перекрывающиеся участки, что дает возможность их сравнения. Рассмотрим величины рассчитанного в [9] поглощения димерами, представленного на рис. 12 и 13, в одной и той же точке по частоте у 300 ГГц = 10 см<sup>-1</sup>. На этой частоте представленное на рис. 12 расчетное поглощение при

$T = 306$  К и  $P = 1,33$  гПа равняется примерно  $3 \cdot 10^{-4}$  дБ/км. При пересчете поглощения к условиям рис. 13, т.е.  $T = 297$  К и  $P = 21,3$  кПа, получим увеличение поглощения примерно в 1,3 раза за счет изменения температуры [9, рис. 11], а изменение давления даст еще увеличение в 256 раз, т.е. 0,1 дБ/км. В то же время на рис. 13 на 10 см<sup>-1</sup> расчетное поглощение составляет примерно 3 дБ/км. Кроме того, коэффициенты формулы (1), определенные авторами [9] по результатам своих расчетов и составляющие  $K_{\text{self}} = 7,27 \cdot 10^{-8}$  (дБ/км)/(гПа · ГГц)<sup>2</sup> и  $n = 10,67$ , позволяют рассчитать поглощение для условий рис. 12. Результирующие значения на соответствующих частотах оказываются примерно в те же 30 раз больше, чем для расчетной кривой на рис. 12.

Таким образом, причиной расхождения является неправильное построение рис. 12, приведшее к противоречивым выводам. На нашем рисунке, являющемся аналогом [9, рис. 12], представлены скорректированное расчетное поглощение димерами воды и сравнение его с исходным расчетом работы [9] и с экспериментальными данными [11]. Как видно, данные [11] очень близки скорректированному расчету [9]. Таким образом, почти все измеренное авторами [11] суммарное континуальное поглощение парами воды в диапазоне 140–350 ГГц по расчетам [9] должно принадлежать димерам воды.



Сравнение расчетного поглощения димерами воды с экспериментально измеренным суммарным поглощением парами воды по данным [11]: экспериментальные значения представлены точками; исходное расчетное поглощение по данным [9] — сплошная кривая; скорректированное в настоящей работе расчетное поглощение — пунктирная. Условия соответствуют давлению 1,33 гПа и температуре 306 К

Такой же вывод следует из приводимого авторами [9] сравнения их результатов расчета с экспериментальными результатами, полученными в области частот в диапазоне 0,3–2,7 ТГц в работе [10] (см. [9, рис. 13]). Расчетное поглощение димерами [9] в области частот вблизи 10 см<sup>-1</sup> (300 ГГц) даже

превосходит измеренное в [10] полное поглощение в парах воды, которое должно включать и спектр димеров (на частоте 300 ГГц примерно в 2 раза, см. [9, рис. 13]); но это опять-таки тот случай, когда, по нашему мнению, можно говорить о согласии результатов расчета и эксперимента.

Отметим, что во всех указанных работах [9–14] исследуется либо суммарное поглощение водяного континуума, включающего в том числе спектрально-неразрешимый в рассматриваемых условиях спектр димера воды, либо (как в [9]) также слившийся спектр димера воды без выделения его дискретной части. Нами же производится оценка именно дискретной части спектра поглощения димерами, соответствующей его отдельным наиболее интенсивным линиям, которая только и позволяет судить с определенностью о существовании димеров воды и их роли в атмосферном поглощении.

Таким образом, сравнение наших результатов, изложенных в [8] и в настоящей статье, с результатами [9–14] показывает, что рассчитанная нами интенсивность отдельной линии димера составляет значительную часть всего экспериментально зарегистрированного в данном спектральном диапазоне континуального поглощения. Это подтверждает наш вывод о возможности наблюдения в ММ-диапазоне волн и при малом давлении спектрально-разрешенного спектра димера воды в равновесных условиях. Недавняя попытка наблюдения дискретного спектра димера воды в равновесных условиях [16] методами инфракрасной спектроскопии в дальнем инфракрасном и инфракрасном диапазонах и в условиях, несколько отличающихся от предлагаемых нами условий, закончилась неудачей. Проведенное выше рассмотрение указывает на большую перспективность для такого обнаружения именно ММ- и СубММ-диапазонов длин волн и микроволновых спектроскопических методов.

Возможно, будет полезно указать еще на экспериментальную возможность изменения величины поглощения в отдельных линиях димеров воды при сохранении суммарного давления паров воды. Так, при наблюдении смеси изотопов воды  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  интенсивности линий каждого из видов димеров, образованных различными комбинациями  $\text{H}_2\text{O}$ , НДО и  $\text{D}_2\text{O}$ , уменьшаются в соответствии с произведением концентраций составляющих. Данные о числе и видах образующихся димеров можно найти, например, в [17, 18]. Так, в смеси 50%  $\text{H}_2\text{O}$  и 50%  $\text{D}_2\text{O}$  интенсивность линий дискретного спектра димера  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}$  уменьшается в 16 раз: быстрый изотопный обмен и равная вероятность для атомов D и H занять любую из двух позиций в молекуле воды приводят в этом случае к соотношению концентраций молекул  $\text{H}_2\text{O}$ :НДО: $\text{D}_2\text{O}$ , равному 1:2:1, т.е. молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  составляют одну четверть от всего количества молекул воды, а концентрация димеров  $(\text{H}_2\text{O})_2$  пропорциональна квадрату концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ . Континуальная же часть поглощения, связанная со столкновениями, может измениться в значительно меньшей степени, так как определяющие ее потенциальные функции и химия изотопомеров

и даже вращательные постоянные различного вида димеров воды близки между собой. Спектры мономеров  $\text{H}_2\text{O}$ , НДО и  $\text{D}_2\text{O}$  в ММ- и СубММ-областях спектра хорошо известны, и их интенсивности ведут себя отлично от интенсивностей линий комплексов. Такое изотопное замещение может оказаться полезным при определении аппаратной функции спектрометров.

Авторы выражают благодарность РФФИ (гранты № 08-02-00733-а и 06-02-16082-а) за частичную поддержку данной работы.

1. Ландсберг Г.С. Межмолекулярные силы и комбинационное рассеяние света // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1938. № 3. С. 373–382.
2. Вукторова А.А., Жевакин С.А. Поглощение микроволн в воздухе димерами водяного пара // Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. № 5. С. 1061–1064.
3. Gebbie H.A., Burroughs W.J., Chamberlain J., Harris J.E., Jones R.G. Dimers of the water molecule in the Earth's atmosphere // Nature (Gr. Brit.). 1969. V. 221. P. 143–145.
4. Pfeilsticker K., Lotter A., Peters C., Boesch H. Atmospheric detection of water dimer via near infrared absorption // Science. 2003. V. 300. P. 2078–2080.
5. Kassi S., Macko P., Naumenko O., Campargue A. The absorption spectrum of water near 750 nm by CW-CRDS: contribution to the search of water dimer absorption // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. N 7. P. 2460–2467.
6. Lotter A. Field measurements of water continuum and water dimer absorption by active long pass differential optical absorption spectroscopy (DOAS): Dissertation. Ruperto-Carola University of Heidelberg, Germany. 2006.
7. Ptashnik I.V. Evidence of contribution of water dimers to the near-IR water vapour self-continuum // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2008. V. 109. N 5. P. 831–852.
8. Крупнов А.Ф., Зобов Н.Ф. О возможности экспериментального наблюдения отдельных вращательных линий димера воды в равновесной газовой фазе // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20. № 9. С. 772–776.
9. Scribano Y., Leforestier C. Contribution of water dimer absorption to the millimeter and far infrared atmospheric water continuum // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 234301-1–234301-12.
10. 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. and Radiat. Transfer. 2005. V. 91. P. 287–295; 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. and Radiat. Transfer. 2008. V. 109. N 3. P. 458–467.
11. Kuhn T., Bauer A., Godon M., Buehler S., Kunzi K. Water vapor continuum: absorption measurements at 350 GHz and model calculations // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2002. V. 74. N 5. P. 545–562; *Ibid.* 2008. V. 109. N 9. P. 1705–1718.
12. Rosenkranz P.W. Water vapor microwave continuum absorption: a comparison of measurements and models // Radio Sci. 1998. V. 33. N 4. P. 919–928.
13. [http://rtweb.aer.com/continuum\\_frame.html](http://rtweb.aer.com/continuum_frame.html)
14. Кукин Л.М., Ноздрин Ю.Н., Рядов В.Я., Федосеев Л.И., Фурашов Н.И. Определение вклада мономеров и димеров водяного пара в атмосферное поглощение

- по данным измерений в диапазоне 1,15–1,55 мм // Радиотехн. и электрон. 1975. Т. 20. № 10. С. 2017–2026.
15. *Keutsch F.N., Goldman N., Harker H.A., Lefoestier 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.
  16. *McKellar A.R.W.* Infrared spectra of weakly-bound complexes and collision-induced effects involving atmospheric molecules, in *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. L.* Kluwer Academic, 2003. V. 27. P. 223–232.
  17. *Fraser G.T., Lovas F.J., Suenram R.D., Karyakin E.N., Grushow A., Burns W.A., Leopold K.R.* Microwave and submillimeter-wave spectra of the mixed deuterated-protonated water-dimer isotopomers // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 181. P. 229–245.
  18. *Slanina Z., Nagy G.* A classification and evaluation of 99 isomerizations among 54 water-dimer (H, D, T)-isotopomers // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 177. N 6. P. 521–526.

*A.F. Krupnov, M.Yu. Tretyakov.* **To the possibility of observation of millimeter-wave spectrum lines of water dimer in equilibrium gas phase.**

It was suggested earlier (A.F. Krupnov et al. // *Atmospheric and Oceanic Optics*, 20, No. 9, 772–776 (2007)) to observe individual rotational lines of water dimer at high resolution in millimeter and submillimeter wave range in order to reveal a water dimer spectrum in equilibrium gas state; and a sufficient sensitivity of some microwave spectrometers for observation of the dimer lines with the absorption coefficient, calculated by us, was demonstrated. In the present paper we consider conditions of such observation of the dimer individual line against the background of sum water vapor absorption in millimeter range. It is shown that calculated intensity of an individual rotational line of the dimer is just a few times smaller than a total merged absorption of water vapor, and that the dimer absorption constitutes a major fraction of the total observed water vapor absorption in millimeter wave range. This means that the direction of research suggested earlier seems promising for revealing the water dimer in equilibrium state the problem, which many researchers try to solve during last forty years.