

И.В. Пташник

Димеры воды: «неизвестный» эксперимент

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 9.03.2005 г.

Показано, что известный эксперимент Бёрча по измерению поглощения водяного пара в области 3000–4200 см⁻¹ является достоверным доказательством существенного вклада димеров воды в континуальное поглощение в данном спектральном диапазоне.

Несмотря на десятилетия интенсивных исследований, роль димеров воды (ДВ) (короткоживущих кластеров, состоящих из двух молекул воды) в радиационном балансе атмосферы по-прежнему остается спорным вопросом. По разным оценкам ДВ могут давать вклад от 0,5 до 1,5% от полного поглощения солнечной радиации в атмосфере [1–3]. Согласно же расчетам постоянной димеризации, сделанным в работе Голдмана и др. [4], вклад ДВ в поглощение радиации в атмосфере может быть в 1,5–2 раза больше, чем приведенные выше оценки.

Димеры воды представляют также интерес с теоретической точки зрения. Неоднократно ДВ обсуждались в контексте их возможного вклада в *континуальное поглощение* водяного пара [5, 6], ввиду того что зависимости поглощения ДВ от температуры и от давления водяного пара, согласно теории, аналогичны таковым для континуума самоуширения (далее в тексте под континуумом воды будет подразумеваться только его часть, обусловленная самоуширением).

Согласно модели континуума СКД (Clough, Kneizys, Davies) [7] отклонение спектральной зависимости поглощения в крыльях линий воды от контура Лоренца (которое и определяет континуальное поглощение) обусловлено продолжительностью времени столкновения молекул воды. Ввиду того что кластер ДВ может быть, до определенной степени, описан как две молекулы воды с длительным временем столкновения, различия между этими двумя явлениями в значительной мере сглаживаются.

В появившейся недавно версии СКД континуума – МТ_СКД [8] континуальное поглощение воды объясняется авторами совокупностью двух факторов: 1) дальними крыльями линий, соответствующих «разрешенным» переходам, и 2) сильно уширенными линиями переходов, индуцированных столкновениями («collision-induced transitions»), т.е. обусловленных появлением короткоживущего дипольного момента на время столкновения. Причем второй механизм, по мнению авторов, дает основной вклад в континуальное поглощение в центрах полос поглощения (см., например, [9, 10]). Как и ранее в [7], авторы МТ_СКД-модели континуума отрицают возможность *существенного* вклада ДВ в континуальное поглощение, признавая лишь возможность отдельных слабых спектральных «подписей» димеров (как, например, особенность поглощения в области 930 см⁻¹, упоминаемая в [10]).

Основным аргументом в пользу этого выдвигается тот факт, что измеренная в работах Бёрча [11, 12] (а также в более точных недавних измерениях Тобина [13]) спектральная зависимость континуального поглощения в ИК-полосах водяного пара хорошо коррелирует с селективным поглощением мономеров воды (МВ).

Под «хорошей корреляцией» подразумевается отсутствие характерного для димерных полос «красного» сдвига по отношению к центрам колебательных полос МВ и обусловленного «демпфирующим» влиянием водородной связи между молекулами воды на их колебательные частоты.

Несмотря на активные исследования, посвященные ДВ, первые сообщения о регистрации поглощения ДВ в атмосфере [14] и в лабораторных условиях [15] при давлении паров воды, близком к атмосферному, появились совсем недавно. (Физико-химические свойства ДВ и их спектральные характеристики изучались ранее только на димерах, получаемых «искусственным» путем с помощью ультразвуковых сопел или в газах при сверхнизких температурах).

Результаты этих экспериментов, однако, не являются строго однозначными и, в принципе, допускают до некоторой степени двойную интерпретацию. С другой стороны, проведенный нами анализ позволил обнаружить еще одну экспериментальную работу, ставшую классической, где было обнаружено неселективное поглощение, очень хорошо совпадающее с современным расчетом [16] для ДВ. Это работа Бёрча [17], в которой приводятся результаты лабораторных измерений континуального поглощения водяного пара в области полосы 3000–4200 см⁻¹. Несмотря на то что сам автор [17] был не склонен приписывать обнаруженное им несоответствие между остаточным поглощением и имеющейся на то время моделью континуума димерам воды, проведенный нами анализ свидетельствует об обратном.

На рисунке приведены следующие спектральные зависимости:

а) свертка спектра коэффициента поглощения водяного пара, рассчитанного на основе базы параметров спектральных линий HITRAN-2004 [18] и MT_CKD модели континуума, с аппаратной функцией, используемой в эксперименте [17], а также сглаженный вид этого спектра;

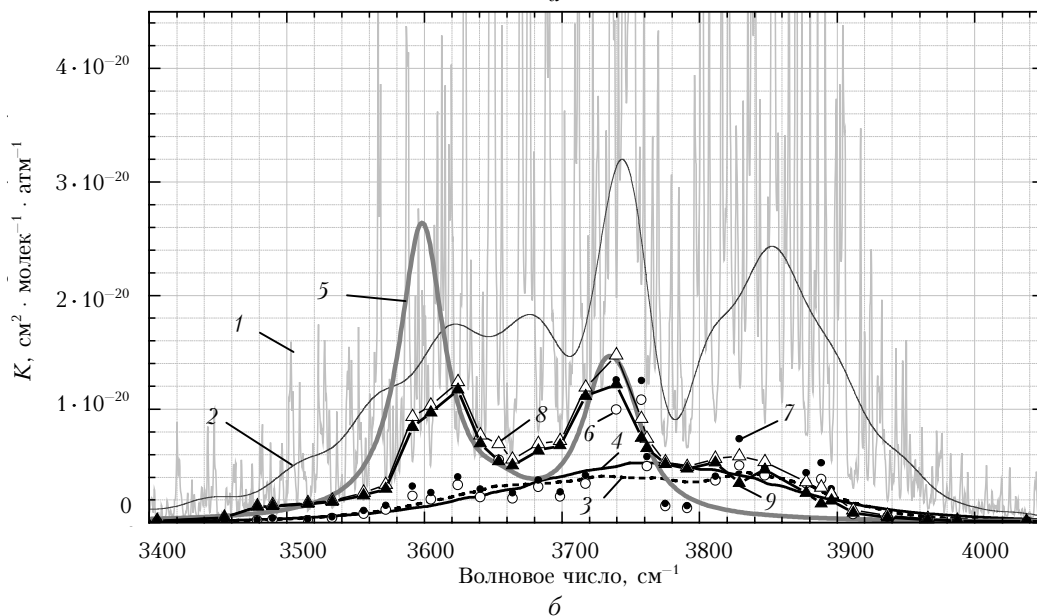
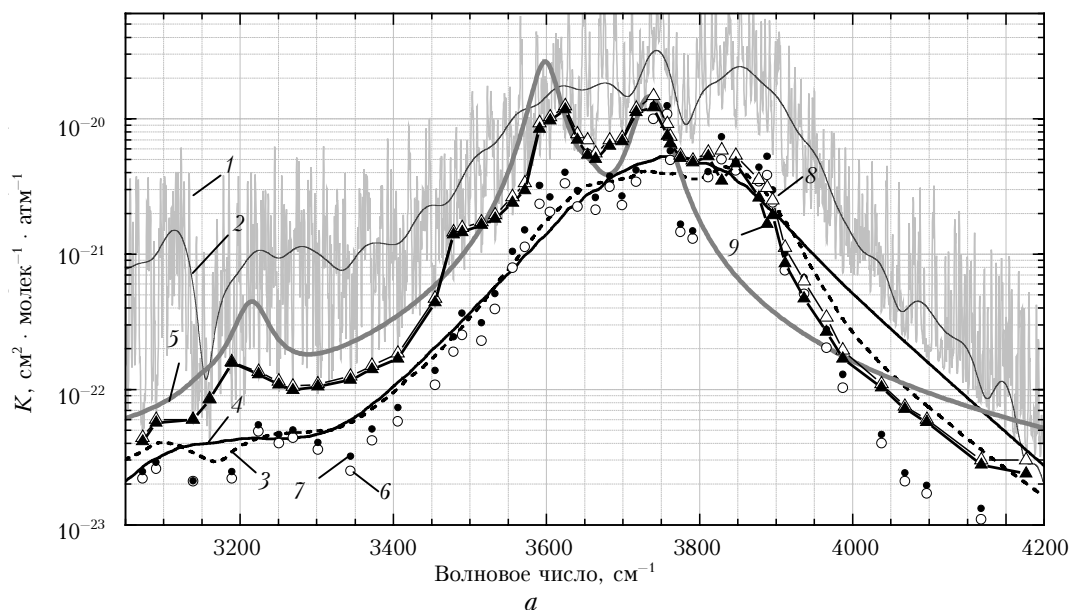
б) коэффициенты поглощения двух последних версий модели континуума СКД: СКД-2.4 [10] и MT_CKD [8];

в) поглощение ДВ, рассчитанное на основе интенсивностей полос, полученных *ab initio* в [16],

постоянной димеризации $K_{eq} = 0,04 \text{ атм}^{-1}$ (согласно [15] для температуры 296 К) и полуширин полос поглощения димеров 25, 20 и 20 см^{-1} (соответственно слева направо на рисунке);

г) монохроматические коэффициенты поглощения МВ в микроокнах прозрачности, полученные авторами [17] на основе базы спектральных линий AFGL [19] и рассчитанные нами с использованием HITRAN-2004 (оба расчета используют только фойгтовский контур линии и не учитывают континуальное поглощение);

д) эмпирические коэффициенты континуального поглощения, полученные в [17] из отношения



В логарифмической (а) и в линейной (б) шкалах приведены спектры коэффициентов поглощения в микроокнах прозрачности в участке 3000–4200 см^{-1} , выбранные согласно работе Бёрча [17]. Кривая 1 – HITRAN-2004 + MT_CKD ($\Delta F = 0,4 \text{ см}^{-1}$ – полуширина треугольной аппаратной функции, использованной в [17] и в нашей работе при моделировании данного спектра); 2 – HITRAN-2004 + MT_CKD (сглаженный); 3 – СКД-2.4; 4 – MT_CKD; 5 – димеры воды [16] ($K_{eq} = 0,04 \text{ атм}^{-1}$); 6 – монохроматическое поглощение (AFGL [18], Фойгт); 7 – монохроматическое поглощение (HITRAN-2004, Фойгт); 8 – эмпирический континуум (Burch [17]); 9 – эмпирический континуум (коррекция)

измеренного пропускания к пропусканию, рассчитанному на основе параметров линий AFGL [19] и контура Фойгта с учетом аппаратной функции, а также скорректированные эмпирические коэффициенты с учетом обновления параметров линий в HITRAN-2004 по сравнению с базой данных AFGL.

Анализируя приведенные спектры, можно сделать следующие выводы.

1. Несмотря на то что измерения [17] были использованы в [7] для построения первой СКД-модели континуума, ни одна из версий этой модели, включая последние, не описывает большей части обнаруженного в [17] континуального поглощения.

2. Эмпирический континуум Бёрча превышает СКД-2.4 и MT_CKD-континуум в среднем в 3–4 раза в спектральной области 3150–3750 см⁻¹ и меньше величины континуума в этих моделях соответственно в 1,5–2 и 2–3 раза в области 3900–4200 см⁻¹. При этом в области 3150–3800 см⁻¹ эмпирический континуум Бёрча демонстрирует спектральные особенности с центрами около 3200, 3610 и 3730 см⁻¹, очень хорошо совпадающие с предсказанными в [16] полосами ДВ соответственно $|0\rangle_f|0\rangle_b|2\rangle$, $|0\rangle_f|1\rangle_b|0\rangle$ и парой близкорасположенных полос $|1\rangle_f|0\rangle_b|0\rangle$ и $|10\rangle_f|0\rangle_b$ (обозначения приведены согласно [16]).

3. Аналогично расчетным полосам ДВ все указанные максимумы поглощения имеют 10–30 см⁻¹ сдвиг в ИК-область спектра по отношению к спектру поглощения мономеров воды (см. сглаженный спектр мономеров), что подтверждает их «димерную» природу.

4. Следует ожидать, что полоса ДВ $|0\rangle_f|1\rangle_b|0\rangle$ (центр около 3600 см⁻¹) должна иметь меньшую интенсивность, чем предсказано в [16], и меньший сдвиг в ИК-область спектра. Особенность континуального поглощения в области 3490 см⁻¹ обусловлена, по-видимому, также димерной полосой (не описанной в [16]) ввиду ее заметного сдвига (-20 см⁻¹) в ИК-область относительно аналогичной особенности в поглощении мономеров воды.

Следует отметить также, что значение постоянной димеризации (0,04 атм⁻¹), использованное в данной работе для моделирования поглощения ДВ в полосе 3000–4200 см⁻¹, находится в хорошем соответствии с величиной, использованной в работе [15] для описания ДВ в полосе 5000–5600 см⁻¹.

Из рисунка видно, что неkontинуальная часть поглощения (см. монохроматические коэффициенты поглощения в микроокнах прозрачности), т.е. расчет с использованием только лоренцевского контура, дает, в основном, существенно меньший вклад в полное поглощение в выбранных микроокнах прозрачности в данном спектральном диапазоне. Это подчеркивает высокую достоверность данных измерений в плане определения величин континуального поглощения.

Таким образом, можно утверждать, что рассмотренный эксперимент Бёрча [17] является наиболее достоверным на сегодня доказательством

существенного вклада ДВ в континуальное поглощение водяного пара.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-05-64569-а).

1. Vaida V., Daniel J.S., Kjaergaard H.G., Goss L.M., Tuck A.F. Atmospheric absorption of near infrared and visible solar radiation by the hydrogen bonded water dimer // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 2001. V. 127. P. 1627–1643.
2. Daniel J.S., Solomon S., Sanders R.W., Portmann R.W., Miller D.C. Implication for water monomer and dimer solar absorption from observations at Boulder, Colorado // *J. Geophys. Res.* 1999. V. 104. P. 16785–16791.
3. Kjaergaard H.G., Robinson T.W., Howard D.L., Daniel J.S., Headrick J.E., Vaida V. Complexes of Importance to the Absorption of Solar Radiation // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. P. 10680–10686.
4. Goldman N., Leforestier C., Saykally R.J. Water dimers in the atmosphere. II. Result from the VRT (ASP-W) III potential surface // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. N 5. P. 787–794.
5. Penner S.S., Varanasi P. Spectral absorption coefficient in the pure rotational spectrum of water vapor // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1967. V. 7. 687–690.
6. Devir A.D., Neumann M., Lipson S.G., Oppenheim Uri P. Water vapor continuum in the 15- to 25- μm spectral region: Evidence for (H₂O)₂ in the atmosphere // *Opt. Eng.* 1994. V. 33. P. 746–750.
7. Clough S.A., Kneizys F.X., Davies R.W. Line shape and water vapor continuum // *Atmos. Res.* 1989. V. 23. P. 229–241.
8. Mlawer E.J., Tobin D.C., Clough S.A. A Revised Perspective on the Water Vapor Continuum: The MT_CKD Model // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2005. In preparation.
9. Mlawer E.J., Clough S.A., Brown P.D., Tobin D.C. Collision-induced effects and the water vapor continuum // *Eight ARM Science Team Meeting Proceedings.* March 23–27. 1998. Dept. Of Energy. Tucson. Arizona. P. 503–511.
10. Mlawer E.J., Clough S.A., Brown P.D., Tobin D.C. Recent developments in the water vapor continuum // *Ninth ARM Science Team Meeting Proceedings.* March 22–26. 1999. San Antonio. TX. P. 1–6.
11. Burch D.E. Continuum absorption by H₂O // AFGL-TR-81-0300.
12. Burch D.E. and Alt R.L. Continuum absorption in the 700–1200 cm⁻¹ and 2400–2800 cm⁻¹ windows // AFGL-TR-84-0128.
13. Tobin D.C., Strow L.L., Lafferty W.J., Olson W.B. Experimental investigation of the self- and N₂-broadened continuum within the ν_2 band of water vapor // *Appl. Opt.* 1996. V. 35. N 24. P. 4724–4734.
14. Pfeilsticker K., Lotter A., Peters C. and Bosch H. Atmospheric detection of water dimers via near-infrared absorption // *Science.* 2003. V. 300. P. 2078–2080.
15. 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.
16. 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.

17. *Burch D.E.* Absorption by H₂O in narrow windows between 3000–4200 cm⁻¹ // AFGL-TR-85-0036.
18. *Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A., Chris Benner D., Birk M., Brown L.R., Carleer M.R., Chackerian C., Jr., Chance K., Dana V., Devi V.M., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Hartmann J.-M., Jucks K.W., Maki A.G., Mandin J.-Y., Massie S.T., Orphal J., Perrin A., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Tennyson J., Tolchenov R.N., Toth R.A., Vander Auwera J., Varanasi P., Wagner G.* The HITRAN 2004 Molecular Spectroscopic Database // Submitted to J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2004.
19. *McClatchey R.A., Benedict W.S., Clough S.A., Burch D.E., Calfee R.F., Fox K., Rothman L.S., Garin J.S.* AFCRL Atmospheric absorption line parameters compilation // AFCRL-TR-73-0096. 1973. U.S. Air Force.

I.V. Ptashnik. **Water dimers: an «unknown» experiment.**

It is shown that reliable evidences of significant contribution of water dimer absorption to the water vapour continuum in the spectral range 3000–4200 cm⁻¹ can be revealed from the well-known measurements of Burch.