

## СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.14; 535.342:539.196

# Димерное поглощение в ИК-полосах водяного пара

Ю.В. Богданова, Т.Е. Климешина, О.Б. Родимова\*

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

Поступила в редакцию 13.06.2019 г.

Рассмотрены вклады поглощения димерами воды в континуальное поглощение водяного пара в ИК-области, определяемые как разность между экспериментальными данными и данными расчета по асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ). В расчетах АТКЛ использованы контуры линий, параметры в которых найдены подгонкой к экспериментальным данным Берча и к данным Фурье-измерений в ИК-окнах  $\text{H}_2\text{O}$ . Расчет с контуром, описывающим данные Берча в области  $2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , показывает удовлетворительное согласие с данными CRDS-измерений между другими ИК-полосами водяного пара. В пределах полос поглощения оба вида контуров дают близкие значения поглощения, которое может быть обусловлено вкладом стабильных димеров.

*Ключевые слова:* водяной пар, континуальное поглощение, димеры воды, континуум Берча, измерения FTIR, CRDS; water vapor, continuum absorption, water vapor dimers, the Burch continuum, the FTIR and CRDS measurements.

### Введение

Принято считать, что континуальное поглощение водяным паром содержит некоторую часть, обусловленную димерами водяного пара. Их количество в водяном паре при определенных температуре и давлении может быть оценено из термодинамических соображений. Однако поиски спектральных проявлений димерного поглощения при условиях, близких к атмосферным, долгое время не приводили к определенным результатам. Наконец, в работе [1] на основе анализа лабораторных измерений континуума водяного пара в области  $3000\text{--}4200\text{ см}^{-1}$  [2] было показано, что расчеты с использованием современных баз спектральных данных могут привести к согласию с экспериментом [2] только при учете димерного поглощения, полученного на основе квантово-механических расчетов [3]. Разность между экспериментальными данными и расчетом с использованием различных версий HITRAN с MT\_CKD-континуумом позволила идентифицировать две димерных полосы вблизи  $3600$  и  $3730\text{ см}^{-1}$ . Аналогичная разность была рассмотрена в спектральном интервале  $5000\text{--}6000\text{ см}^{-1}$  и интерпретирована как обусловленная димерным поглощением. При этом спектр димеров был промоделирован авторами [4] как набор полос лоренцевской формы с центрами полос из [3]. Константы димеризации и полуширины полос находились в процессе подгонки спектра димеров к полученной разности. Для лучшей подгонки

центры полос также были несколько сдвинуты. Следует отметить, что поглощение между димерными полосами при этом было обусловлено лоренцевскими крыльями димерных полос.

Обзор проблемы димерного поглощения в пределах полос с этих позиций дан в [5]. В дальнейшем получила распространение точка зрения на формирование континуума, основанная на более детальном рассмотрении парных взаимодействий, берущая начало из работы [6]. Согласно этим представлениям парные состояния в фазовом пространстве могут быть разбиты на группы, отличающиеся по своим физическим характеристикам: связанные, или действительные димеры, квазисвязанные димеры и свободные пары. В [7] этот подход обсуждается применительно к димерам водяного пара в пределах полос  $2,7$  и  $6,25\text{ мкм}$  мономера. Разбиение фазового пространства производилось на основе классических траекторных расчетов. Спектр связанных димеров оценивался, как ранее в [4]. Спектр квазисвязанных димеров симулировался с использованием линий мономеров с удвоенными интенсивностями и с лоренцевской шириной  $20\text{ см}^{-1}$  для каждой линии. Каждая из групп вносит вклад в поглощение, причем при комнатных температурах вклады от связанных и квазисвязанных димеров могут быть сравнимы по величине в пределах полос поглощения водяного пара. В недавней работе [8] подобные расчеты проделаны для двух вышеупомянутых полос в широком температурном интервале от  $272,8$  до  $351\text{ К}$ . Сохраняя в основном представление о различных типах парных столкновений, авторы [9] добавили к своему анализу существенную поправку к контуру линий мономера — превышение над лоренцевским контуром

\* Юлия Вячеславовна Богданова (bogdanovaju@tpu.ru); Татьяна Еремеевна Климешина (kte@iao.ru); Ольга Борисовна Родимова (rod@iao.ru).

в области крыльев линий на близких расстояниях от центра (5–20 см<sup>-1</sup>). Кроме того, число квазисвязанных димеров было определено авторами исходя из значений второго вириального коэффициента и константы димеризации связанных димеров. При этом вклад квазисвязанных димеров в поглощение в полосе 6,25 мкм был меньше, чем вклад от лоренцевских крыльев на близких расстояниях от центров линий. Для полосы 2,7 мкм и для миллиметрового диапазона эти вклады были одного порядка величины.

Асимптотическая теория крыльев линий (АТКЛ) [10] предоставляет еще одну возможность судить о величине димерного поглощения. Благодаря общности теоретического подхода можно утверждать, что выражение для коэффициента поглощения, получаемое в рамках этой теории, учитывает все парные взаимодействия, за исключением тех, которые приводят к образованию стабильных димеров. В работе [11] в пределах вращательной полосы водяного пара разность между экспериментальными данными [12] и расчетом по АТКЛ была соотнесена с поглощением стабильными димерами, величина которого совпала с оценкой поглощения, основанной на квантово-механических расчетах. Это подтверждает справедливость утверждения о физическом смысле коэффициента поглощения, рассчитанного в рамках АТКЛ. Аналогичные расчеты были проведены для других полос водяного пара в ИК-области [13]. Полученные для димерного поглощения результаты оказались в качественном согласии как с квантово-механическими оценками, так и с полученными ранее в [7, 9].

Здесь нужно вспомнить, что контур спектральной линии, используемый в АТКЛ, содержит параметры, связанные с потенциалами межмолекулярных взаимодействий. Не все эти параметры в настоящее время известны из экспериментальных или теоретических данных, поэтому часть из них находится путем подгонки к экспериментальным данным по поглощению. В упомянутых расчетах [13] для подгонки в ИК-области были использованы данные, получаемые на Фурье-спектрометрах (см., например, [14–16]), хотя в области 2000–3000 см<sup>-1</sup> они существенно расходились с более ранними измерениями [17]. При использовании другой техники эксперимента [18] измерения поглощения водяным паром в окнах прозрачности оказались ближе к данным [17]. Причины расхождений пока не получили однозначного объяснения. Однако казалось интересным вернуться к расчетам по АТКЛ с контуром, полученным ранее [19] при описании данных [17] в интервале 2000–3000 см<sup>-1</sup>.

Этот контур использован здесь для расчета континуального поглощения в окнах прозрачности спектра водяного пара, а также для оценки возможного димерного поглощения в пределах полос поглощения Н<sub>2</sub>О в ИК-диапазоне. Обсуждаются также роль различных параметризаций контура в выделении димерного поглощения и способы устранения неоднозначности в определении параметров контура.

## 1. Применение контура спектральной линии, полученного из описания данных Берча [17], в полосе ν<sub>2</sub> водяного пара

Расчет коэффициента поглощения в АТКЛ базируется на использовании полуклассического представления [20], позволяющего достаточно строго рассматривать задачи, в которых часть переменных объявляется классическими, в то время как остальные остаются квантовыми. Такой подход предполагает наличие классического и квантового потенциалов взаимодействия. В нашем случае классическим принимается движение центров масс взаимодействующих молекул. Данные Берча [17, 21, 22] при температурах 296–428 К были использованы в [19] для подгонки параметров контура АТКЛ, имеющего вид [10]:

$$\begin{aligned} \kappa_{a_n}^W(\omega) &= D_{a_j} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_n}} \frac{1}{r_{a_n}} \int_0^{r_{a_n}} \frac{e^{-V(r,T)/kT}}{\sqrt{r_{a_n}^2 - r^2}} r dr = \\ &= D_{a_n} \frac{1}{|\omega - \omega_j|^{1+3/a_n}} F(r_{a_n}), \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$r_{a_n} = C_{a_n} / |\omega - \omega_j|^{1/a_n}. \quad (2)$$

Это выражение включает две группы параметров, относящиеся к классическому и квантовому потенциалам взаимодействия. Классический потенциал  $V(r, T)$  берется в виде потенциала Леннард-Джонса с параметрами, зависящими от температуры. Набор параметров  $a_n, C_n, D_n$  относится к разности квантовых потенциалов взаимодействия молекул, находящихся в разных колебательных состояниях. Эта разность аппроксимируется одночленом вида (2). В достаточно большом интервале расстояний между центрами масс взаимодействующих молекул  $r_{a_n}$  одночлена бывает недостаточно для ее аппроксимации. В таком случае и контур линии аппроксимируется несколькими членами вида (1), которые переходят один в другой по мере увеличения расстояния от центра линии  $|\omega - \omega_j|$  (далее – «смещенной частоты»). Для рассмотрения данных в интервале 3–5 мкм контур был лоренцевским на малых смещенных частотах и в далеком крыле описывался двумя членами вида (1). Параметры  $a_n, C_n, D_n$ , связанные с квантовым потенциалом, находились из подгонки к данным Берча в интервале 3–5 мкм и имели следующие значения (при обрезании контура на расстоянии  $\omega_B = 2000$  см<sup>-1</sup> от центров линий):

$$\begin{aligned} a_1 &= 7,5; C_{a_1} = 6,7; D_{a_1} = 0,025; a_2 = 10,0; \\ C_{a_2} &= 5,83; D_{a_2} = 0,0028. \end{aligned} \quad (3)$$

Параметры классического потенциала, полученные для описания температурного поведения коэффициента поглощения в окне прозрачности 8–12 мкм,

были взяты без изменений применительно к интервалу 3–5 мкм. На рис. 1, *a* изображен контур (3) для температуры  $T = 296$  К для линии с центром на  $1415,3097$  см<sup>-1</sup>. При небольших смещенных частотах он следует по лоренцевскому контуру, затем довольно долго превышает его. Такое поведение контура линий водяного пара характерно и для других подходов, использующих в расчетах представление о поглощении как обусловленном суммой отдельных линий, имеющих форму, отличную от лоренцевской (см., например, [23, 24]).

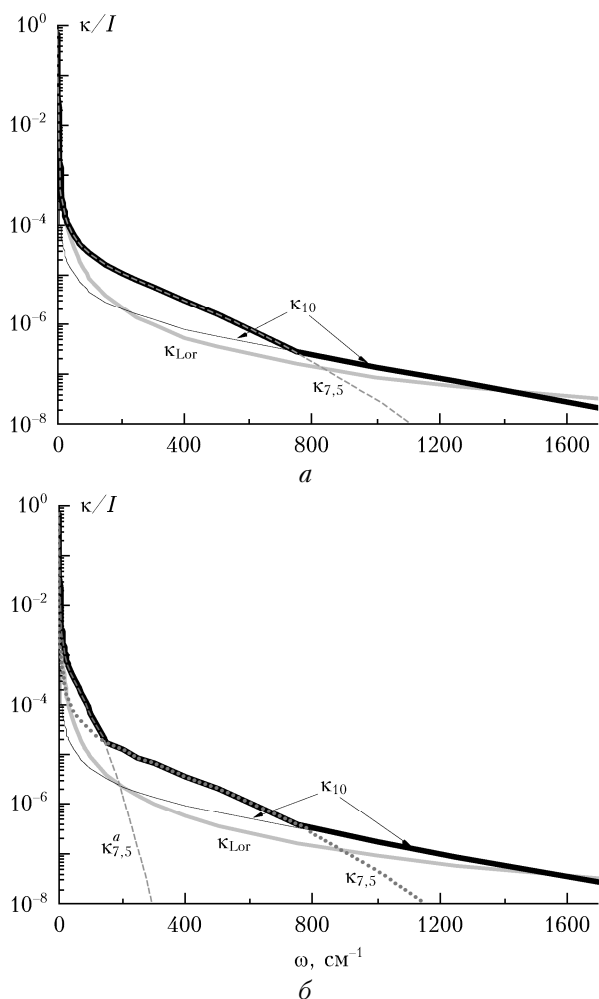


Рис. 1. Контур спектральной линии АТКЛ для описания данных [16, 19, 20] в интервале 3–5 мкм; *a* – серая кривая – лоренцевский контур; пунктирная кривая – контур (1) при  $a_1 = 7,5$ ; черная тонкая кривая – контур (1) при  $a_2 = 10,0$ ; черная полужирная кривая – суммарный контур линии (3); *б* – серая кривая – лоренцевский контур; пунктирная кривая – контур (1) при  $a_1^a = 7,5$ ; точечная кривая – контур (1) при  $a_1 = 7,5$ ; черная тонкая кривая – контур (1) при  $a_2 = 10,0$ ; черная полужирная кривая – суммарный контур линии (4)

Расчет поглощения  $H_2O$  с контуром (3) в ИК-диапазоне от 2000 до 10000 см<sup>-1</sup> показал [25], что в окнах прозрачности результаты расчета вполне удовлетворительно согласуются с CRDS-измерениями континуального поглощения. В рамках описания

поглощения суммой отдельных линий, имеющих специальный контур, это означает, что коэффициенты континуального поглощения в окнах прозрачности определяются удаленными линиями, что позволяет достаточно точно найти параметры контура в далеких крыльях линий. Однако в пределах полос близкие к исследуемой частоте линии дают заметный вклад в поглощение, и становится важным поведение контура линии на сравнительно близких расстояниях от ее центра. Понятно, что соответствующие параметры не могут быть определены из измерений в крыльях полос. Мы добавили к контуру (3) еще один член вида (1), чтобы он был выше  $\kappa_{7,5}$  на расстояниях до 200 см<sup>-1</sup> от центра и позволял описывать континуальное поглощение в низкочастотной и высокочастотной частях полосы 6,25 мкм:

$$a_1^a = 7,5; C_{a_1}^a = 5,4; D_{a_1}^a = 0,09; a_1 = 7,5; C_{a_1} = 6,7; D_{a_1} = 0,025; a_2 = 10,0; C_{a_2} = 5,83; D_{a_2} = 0,0028. (4)$$

При этом нужно учесть, что экспериментальные данные по континуальному поглощению [14] в пределах этой полосы находились с использованием стандартного определения континуума – без локального вклада лоренцевских линий в пределах 25 см<sup>-1</sup> от рассматриваемой частоты. Получившийся контур изображен на рис. 1, *б*. Поглощение, рассчитанное с этим контуром в пределах полосы 1300–2000 см<sup>-1</sup>, показано серой линией на рис. 2. Разность между экспериментальными и рассчитанными значениями поглощения может быть соотнесена, как упоминалось выше, с поглощением связанными димерами (черная кривая на рис. 2). Показаны также фундаментальные частоты димера, известные из квантово-механических расчетов [26], и оценка димерного поглощения на основе имеющихся интенсивностей этих димерных полос.

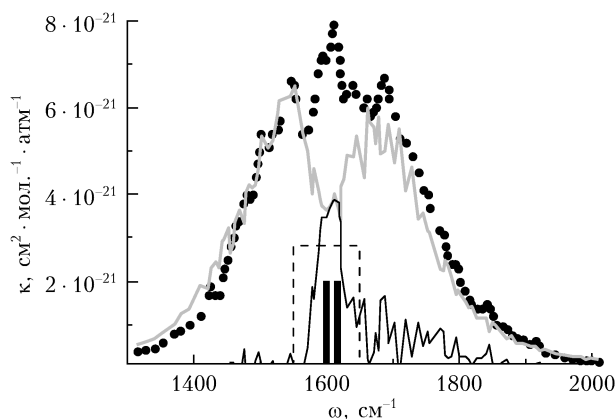


Рис. 2. Коэффициент континуального поглощения в пределах полосы 1400–1900 см<sup>-1</sup> водяного пара. Точки – эксперимент [27]; серая кривая – расчет по АТКЛ с контуром (4); черная кривая – разность между экспериментом и расчетом по АТКЛ; черные стики – фундаментальные переходы в димере воды [26]; прямоугольник, обозначенный пунктиром, – суммарная интенсивность двух димерных полос, равномерно распределенная в интервале 1550–1650 см<sup>-1</sup> и умноженная на число димеров, согласно расчетам [26]

Таким образом, проведенный расчет может считаться свидетельством наличия димерного поглощения в центре полосы  $1400\text{--}1900\text{ см}^{-1}$  водяного пара. К аналогичному выводу пришли ранее авторы работ [7, 9], хотя их оценки несколько различаются как между собой, так и с предлагаемым здесь подходом. На рис. 3 приведены результаты их расчетов. Качественно они согласуются с результатами, показанными на рис. 2.

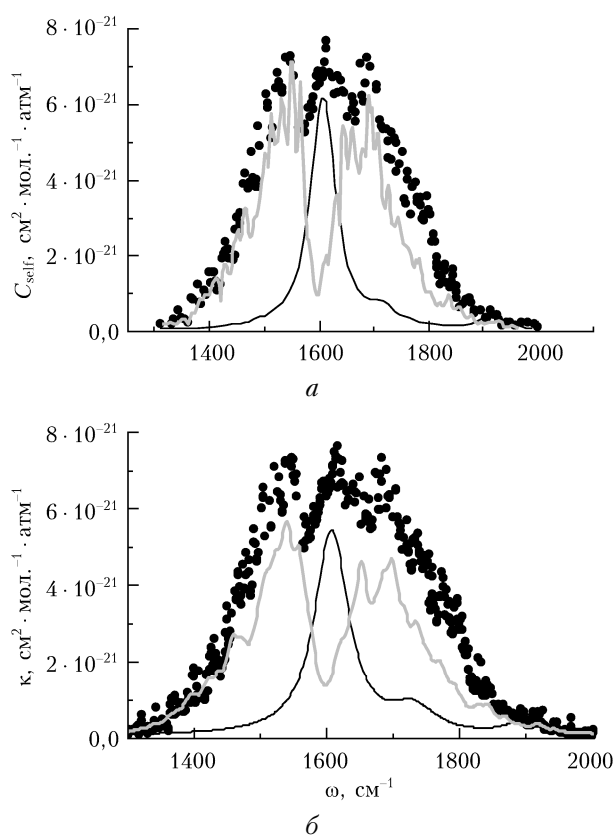


Рис. 3. Коэффициент непрерывного поглощения в пределах полосы  $1400\text{--}1900\text{ см}^{-1}$  водяного пара, точки — эксперимент [13]; *a* — серая кривая — расчет [9], представляющий суммарное поглощение метастабильных димеров и крыльев линий, вычисленное по эмпирической формуле [9]; черная кривая — поглощение стабильными димерами [26]; *b* — серая кривая — расчет [7], представляющий поглощение метастабильными димерами; черная кривая — поглощение стабильными димерами согласно квантово-химическим расчетам [26]

Основное различие между тремя вариантами состоит в величине димерного пика. Отметим, что ни один из этих расчетов не является расчетом *ab initio*. В АТКЛ расчете варьируемыми являются параметры, описывающие разность квантовых энергий взаимодействия молекул в разных колебательных состояниях. В работах [7] и [9] расчет димерного поглощения приближенный. Тем не менее наличие димерного поглощения в центре рассматриваемой полосы водяного пара не подлежит сомнению. Дискуссионным для трех вариантов остается вопрос о происхождении оставшегося поглощения.

## 2. Применение контура спектральной линии, используемого для описания данных Берча [17], для ИК-полос водяного пара

Континуальное поглощение в диапазоне  $2000\text{--}9000\text{ см}^{-1}$  было рассчитано с контурами (3) и (4). Результаты приведены на рис. 4 вместе с экспериментальными данными, полученными методами спектроскопии внутривибрационного затухания [18]. Эти два расчета существенно различаются в пределах полос поглощения, но практически совпадают в крыльях полос.

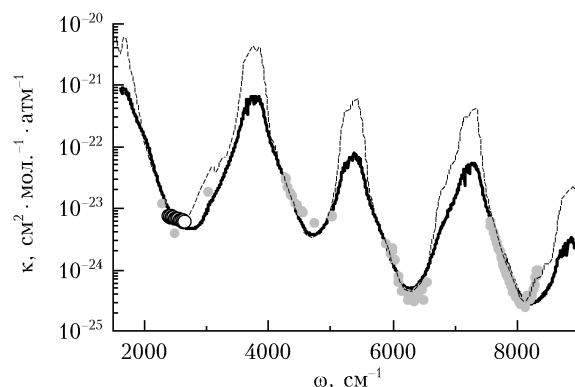


Рис. 4. Континуальное поглощение водяного пара при  $T = 296\text{ К}$ . Сплошная кривая — расчет АТКЛ с контуром (3) с континуумом  $\pm 25\text{ см}^{-1}$ ; пунктирная кривая — расчет АТКЛ с контуром (4) с континуумом  $\pm 25\text{ см}^{-1}$ ; серые точки — данные экспериментов в областях:  $2280\text{--}3007\text{ см}^{-1}$  [18, 28, 29],  $4000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$  [18],  $5800\text{--}6900\text{ см}^{-1}$  [30],  $7500\text{--}8300\text{ см}^{-1}$  [28]; белые кружки — данные Берча [17]

Представляет интерес определение роли димерного поглощения, следующее из концепции АТКЛ, для других ИК-полос водяного пара. Для них расчеты были проведены с контуром (4). Как и в случае полосы  $\nu_2$ , в разности между полным континуальным поглощением и АТКЛ расчетом были обнаружены максимумы, которые можно сопоставить с поглощением метастабильными димерами. Примеры таких расчетов показаны на рис. 5 для полосы  $3400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  и на рис. 6 для полосы  $10200\text{--}11000\text{ см}^{-1}$ .

## 3. Сравнение различных параметризаций контура спектральной линии в АТКЛ

Ранее, в работе [13], расчеты с выделением димерного поглощения были проделаны для ИК-полос  $\text{H}_2\text{O}$  с контуром АТКЛ, параметры которого были подобраны, чтобы описать континуальное поглощение между полосами, измеренное на Фурье-спектрометрах. Для полосы  $5300\text{ см}^{-1}$  параметры, относящиеся к квантовому потенциалу, следующие:

$$a_1^a = 7,5; C_{a_1}^a = 5,4; D_{a_1}^a = 0,15; a_1 = 9,5; C_{a_1} = 5,4; D_{a_1} = 0,015; a_2 = 11,5; C_{a_2} = 6,0; D_{a_2} = 0,0003. \quad (5)$$

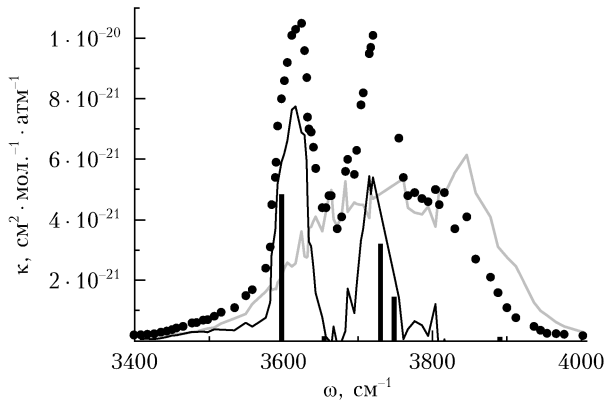


Рис. 5. Коэффициент непрерывного поглощения в полосе 3400–4000  $\text{см}^{-1}$  водяного пара. Точки — эксперимент [27]; серая кривая — расчет по АТКЛ с контуром (4); черная кривая — разность между экспериментом и расчетом по АТКЛ; черные стики — относительные интенсивности фундаментальных переходов в димере воды [31]

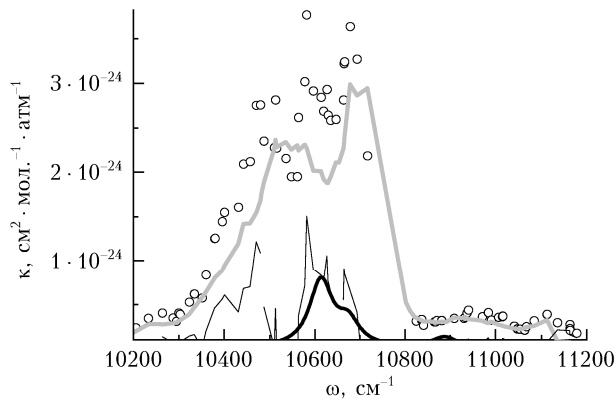


Рис. 6. Коэффициент непрерывного поглощения в пределах полосы 10200–11000  $\text{см}^{-1}$  водяного пара. Кружки — эксперимент [32]; серая кривая — расчет по АТКЛ с контуром (4); черная кривая — разность между экспериментом и расчетом по АТКЛ; черная полужирная кривая — оценка поглощения стабильными димерами в [32];  $T = 400 \text{ К}$ ,  $L = 17,7 \text{ м}$

Различие между контурами (4) и (5) существенное, так как значения коэффициентов непрерывного поглощения, к которым осуществлялась подгонка, отличаются более чем на порядок величины. На рис. 7 показано, какую долю в поглощении обуславливают одночлены  $a_i$  в полном поглощении. Лоренцевская часть и часть, обусловленная первым одночленом, мало различаются для контуров (4) и (5), дают основной вклад в пределах полос и не приведены на рисунке. Различие в описании поглощения между полосами появляется за счет второго и третьего одночленов. Чтобы достичь согласия с результатами Фурье-измерений, пришлось значительно увеличить вклад третьего одночлена, описывающего поведение контура на больших смещенных частотах. Стоит также отметить, что контур (5) не показывает такого равномерно спадающего со смещенной частотой характера, как контур (4) (см. рис. 1), а имеет как бы локальный минимум около 300  $\text{см}^{-1}$ , а затем переходит к высоко идущей части, обусловленной третьим одночленом.

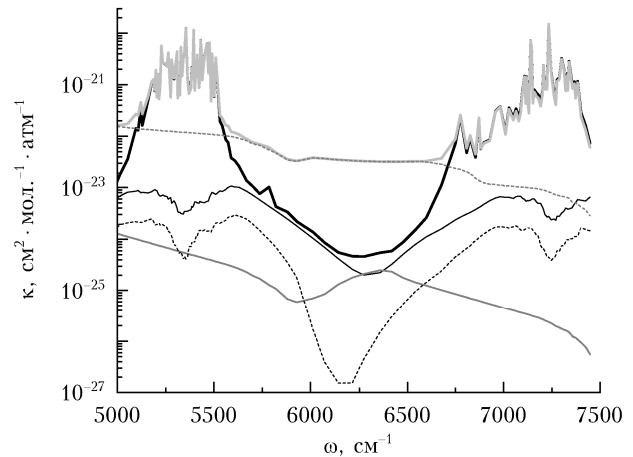


Рис. 7. Доли непрерывного поглощения, обусловленные разными частями контуров (4) и (5). Полужирные кривые — полное поглощение; тонкие кривые — поглощение, обусловленное вторым одночленом; пунктирные — поглощение, обусловленное третьим одночленом; черные кривые относятся к контуру (4); серые кривые к контуру (5)

На рис. 8 приведены расчетные и экспериментальные данные по коэффициенту непрерывного

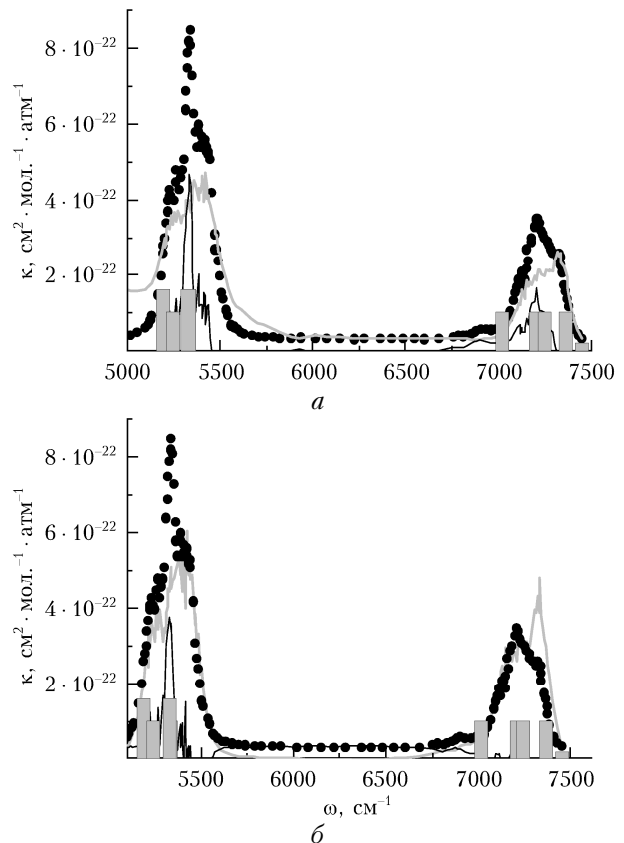


Рис. 8. Коэффициент непрерывного поглощения в интервале 5000–7500  $\text{см}^{-1}$  водяного пара с параметрами контура: а — подобранными для описания Фурье-измерений в крыле полосы 5300  $\text{см}^{-1}$ ; б — подобранными для описания измерений Берча в крыле полосы 1600  $\text{см}^{-1}$ . Точки — эксперимент [14]; серая кривая — расчет по АТКЛ; черная кривая — стабильные димеры; серые стики — положения центров димерных полос согласно квантово-механическим расчетам [3]

поглощения в интервале  $5000\text{--}7500\text{ см}^{-1}$  с параметризацией контура [13] и с параметризацией, исследуемой в настоящей работе, см. (3), (4).

В пределах полос величины поглощения, обусловленного стабильными димерами, качественно совпадают. Между полосами континуальное поглощение практически не содержит поглощения стабильными димерами в первом случае (рис. 8, а), во втором случае оно почти целиком обусловлено стабильными димерами (рис. 8, б).

## Заключение

В [19] параметры контура спектральной линии, имеющего вид, характерный для АТКЛ, которые относятся к квантовому и классическому потенциалам взаимодействия, были подобраны таким образом, чтобы описать спектральное и температурное поведение коэффициента континуального поглощения, полученного в экспериментах Берча [17]. Этот контур был применен для расчета континуального поглощения между полосами поглощения водяного пара в области  $2000\text{--}9000\text{ см}^{-1}$  [25], результаты которого оказались в удовлетворительном согласии с экспериментами CRDS [18, 28–30] (см. рис. 4).

Чтобы применить этот контур к расчету континуального поглощения в пределах полос поглощения водяного пара, нужно было уточнить его форму в близких крыльях линий. Это было сделано в настоящей работе путем подгонки к экспериментальным данным [27] в пределах полосы  $1400\text{--}1900\text{ см}^{-1}$  водяного пара (см. (4) и рис. 1). Согласно основным положениям АТКЛ коэффициент континуального поглощения содержит вклад от всех парных взаимодействий, кроме тех, которые отвечают образованию стабильных димеров. Поэтому разность между экспериментальным и рассчитанным по АТКЛ континуальным поглощением должна соответствовать спектру стабильных димеров. Подтверждение этого можно увидеть на рис. 2, где упомянутая разность находится в согласии с квантово-механическими расчетами положения и интенсивности димерных полос. Тот же самый контур был применен к анализу других полос водяного пара в ИК-диапазоне, где также нашлось место полосам димерного поглощения (см. рис. 5, 6, 8).

Ранее [13] подобное выделение димерного поглощения было сделано на основе расчетов АТКЛ с контуром, описывающим поведение континуального поглощения между полосами водяного пара, полученное в результате Фурье-измерений. При этом для каждого окна приходилось искать свои параметры контура, форма которого при этом не была равномерно спадающей с увеличением смещенной частоты. Однако, несмотря на существенное различие контуров, полученных на основе CRDS- и FTIR-измерений в области далеких крыльев, в области близких (до  $200\text{ см}^{-1}$ ) крыльев их поведение примерно одинаковое. Этим объясняется тот факт, что при использовании и тех, и других контуров в пределах полос поглощения водяного пара мы получаем по-

хожие вклады в континуальное поглощение, соотносимые со спектром стабильных димеров.

Итак один и тот же контур (4) в рамках АТКЛ позволяет описать различные вклады в континуальное поглощение как в окнах прозрачности, так и в пределах полос водяного пара. Этот контур был получен на основе измерений Берча, и подгоночными в нем были параметры как квантового, так и классического (управляющего движением центров масс) потенциалов. Уточнение теории и выражения для контура линии [33] привело к тому, что параметры классического потенциала могли быть взяты из данных по второму вириальному коэффициенту. Расчет континуального поглощения с этим уточнением в области  $8\text{--}12\text{ мкм}$  приведен в [34]. Стремление к однозначности определения параметров контура предполагает проведение такого расчета для интервала  $2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  в будущем.

1. *Пташник И.В.* Димеры воды: «неизвестный» эксперимент // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18, № 4. С. 359–362.
2. *Burch D.E.* Absorption by  $\text{H}_2\text{O}$  in narrow windows between  $3000\text{--}4200\text{ см}^{-1}$  // Report N AFGL-TR-85-0036.
3. *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.
4. *Ptashnik I.V., Smith K.M., Shine K.P., Newnham D.A.* Laboratory measurements of water vapour continuum absorption in spectral region  $5000\text{--}5600\text{ см}^{-1}$ : Evidence for water dimers // Q. J. R. Meteorol. Soc. 2004. V. 130. P. 2391–2408.
5. *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.
6. *Stogryn D.E., Hirshfelder J.O.* Contribution of bound, metastable and free molecules to the second virial coefficients and some properties of double molecules // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1531–1545.
7. *Ptashnik I.V., Shine K.P., Viganin 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.
8. *Ptashnik I.V., Klimeshina T.E., Solodov A.A., Viganin A.A.* Spectral composition of the water vapour self-continuum absorption within  $2.7$  and  $6.25\text{ }\mu\text{m}$  bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 228. P. 97–105.
9. *Serov E.A., Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Semenov V.E.* On the origin of the water vapor continuum absorption within rotational and fundamental vibrational bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 193. P. 1–12.
10. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
11. *Богданова Ю.В., Родимова О.Б.* Соотношение между поглощением мономерами и димерами водяного пара в пределах вращательной полосы  $\text{H}_2\text{O}$  // 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  $\text{H}_2\text{O}$  rotational band // Atmos. Ocean. Opt. 2018. V. 31, N 5. P. 457–465.
12. *Odintsova T.A., Tretyakov M.Yu., Pirali O., Roy P.* Water vapor continuum in the range of rotational spec-

- trum of H<sub>2</sub>O molecule: New experimental data and their comparative analysis // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 187. P. 116–123.
13. *Богданова Ю.В., Родимова О.Б.* О вкладах димерного и мономерного поглощения в ИК-спектры водяного пара // *Оптика атмосф. и океана. Физика атмосферы: Сб. докл. XXIV междунар. симпоз. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2018. С. А19–А22. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).*
  14. *Paynter D.J., Ptashnik I.V., Shine K.P., Smith K.M., McPheat R.M., Williams R.G.* Laboratory measurements of the water vapor continuum in the 1200–8000 cm<sup>-1</sup> region between 293 and 351 K // *J. Geophys. Res.* 2009. V. 114, N D21301. 23 p.
  15. *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 experiments // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116, N D16305. 16 p.
  16. *Baranov Yu.I., Lafferty W.J.* The water-vapor continuum and selective absorption in the 3–5 μm spectral region at temperatures from 311 to 363 K // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1304–1313.
  17. *Burch D., Alt R.* Continuum absorption by H<sub>2</sub>O in the 700–1200 and 2400–2800 cm<sup>-1</sup> windows // Report N AFGL-TR-84-0128. Hanscom AFB, MA. 1984. 31 p.
  18. *Lechevallier L., Vasilchenko S., Grilli R., Mondelain D., Romanini D., Campargue A.* The water vapor self-continuum absorption in the infrared atmospheric windows: New laser measurements near 3.3 and 2.0 μm // *Atmos. Meas. Tech.* 2018. V. 11. P. 2159–2171.
  19. *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; *Klimeshina T.E., Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B.* Continuum absorption by water vapor in the 8–12 and 3–5 μm atmospheric transparency windows // *Atmos. Ocean. Opt.* 2012. V. 25, N 1. P. 71–76.
  20. *Гордов Е.П., Творогов С.Д.* Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
  21. *Burch D.E., Gryvnak D.A., Pembroke J.D.* Investigation of the absorption of infrared radiation by atmospheric gases: Water, nitrogen, nitrous oxide // Report N AFCRL-71-0124. U-4897. 1971.
  22. *Burch D.E.* Continuum absorption by atmospheric H<sub>2</sub>O // *Proc. SPIE.* 1981. V. 277. P. 28–39.
  23. *Hartmann J.M., Perrin M.Y., Ma Q., Tipping R.H.* The infrared continuum of pure water vapor: Calculations and high-temperature measurements // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1993. V. 49. P. 675–691.
  24. *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. 124313-1–17.
  25. *Климешина Т.Е., Родимова О.Б.* Расчет континуального поглощения H<sub>2</sub>O в ИК-диапазоне, основанный на измерениях Берча // *Оптика атмосф. и океана.* 2019. Т. 32, № 8. С. 628–632.
  26. *Kjaergaard H.G., Garden A.L., Chaban G.M., Gerber R.B., Matthews D.A., Stanton J.F.* 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.
  27. *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.
  28. *Campargue A., Kassi S., Mondelain D., Vasilchenko S., Romanini D.* Accurate laboratory determination of the near-infrared water vapor self-continuum: A test of the MT\_CKD model // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2016. V. 121. P. 13180–13203.
  29. *Richard L., Vasilchenko S., Mondelain D., Ventillard I., Romanini D., Campargue A.* Water vapor self-continuum absorption measurements in the 4.0 and 2.1 μm transparency windows // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 201. P. 171–179.
  30. *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.
  31. *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.
  32. *Simonova A.A., Ptashnik I.V.* Estimation of water dimers contribution to the water vapour continuum absorption within 0.94 and 1.13 μm bands // *Proc. SPIE.* 2016. V. 10035. P. 100350K-1–5.
  33. *Творогов С.Д.* Проблема центров масс в задаче о контуре спектральных линий I. Существование длинных траекторий // *Оптика атмосф. и океана.* 2009. Т. 22, № 5. С. 413–419; *Творогов С.Д.* Problem of centers of mass within the problem of the contour of spectral lines. 1. Existence of long trajectories // *Atmos. Ocean. Opt.* 2009. V. 22, N 3. P. 257–263.
  34. *Bogdanova Yu.V., Rodimova O.B.* Role of diffusion in the violation of the long-wave approximation in line wings // *Intern. J. Quant. Chem.* 2012. V. 112, iss. 17. P. 2924–2931.

*Yu.V. Bogdanova, T.E. Klimeshina, O.B. Rodimova.* **The dimer absorption within the water vapor bands in the IR region.**

Contributions of the water dimer absorption to the continuum absorption within the IR water vapor spectrum are examined. They are deduced as the difference between experimental data and the asymptotic line wing theory (ALWT) calculation data. In the ALWT calculations, the line contours are used with parameters fitted to the Burch experimental data and to the FTIR measurements in the IR water vapor windows. Calculation with the line contour describing the Burch data in the 2000–3000 m<sup>-1</sup> region gives a good agreement with the CRDS data between other water vapor bands. Within the water vapor bands both contour types provide close absorption values presumably due to stable dimers.