

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Димер воды и атмосферный континуум

М.Ю. Третьяков, М.А. Кошелев, Е.А. Серов,  
В.В. Паршин, Т.А. Одинцова, Г.М. Бубнов

*Анализируется природа связанного с влажностью континуального поглощения излучения в атмосфере. Посредством прямого спектроскопического эксперимента, опирающегося на результаты расчётов из первых принципов, доказано существование двойных молекул воды (димеров) в равновесном водяном паре при комнатной температуре. Продemonстрировано, что количество димеров практически не уменьшается при разбавлении водяного пара воздухом. Многочисленные предшествующие исследования указывали на то, что димеры воды должны присутствовать в земной атмосфере, оказывая влияние на химические реакции, процессы гомогенной конденсации и радиационный баланс планеты. Полученные нами результаты являются экспериментальным подтверждением наличия димеров в атмосфере, открывающим возможность детального изучения их роли в естественных процессах. Рассматриваются перспективы дальнейших исследований.*

PACS numbers: 33.20. – t, 36.40.Mr, 51.70. + f, 82.30.Rs, 92.60.Jq, 92.60.Ta

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201411c.1199

## Содержание

1. Введение (1199).
  2. Столкновительное формирование димеров (1201).
  3. Экспериментальные поиски спектральных проявлений димеров (1202).
  4. Структура димера и его спектр (1205).
  5. Как удалось обнаружить димер (1208).
  6. Димеры воды в атмосфере (1212).
  7. Заключение (1213).
- Список литературы (1214).

## 1. Введение

Молекула воды является одной из основных молекул, определяющих физические и химические процессы в атмосфере Земли. Составляя менее 0,5 % массы атмосферы, вода отвечает примерно за 70 % поглощаемого атмосферой излучения, оказывая, таким образом, доминирующее влияние на радиационный баланс (см., например, статьи [1, 2] и приведённые там ссылки). Более того, водяной пар является основным парниковым газом атмосферы, действующим с положительной обратной связью, определяя погоду и влияя на климат Земли [3].

М.Ю. Третьяков, М.А. Кошелев, Е.А. Серов, В.В. Паршин, Т.А. Одинцова, Г.М. Бубнов. Институт прикладной физики РАН, ул. Ульянова 46, 603950 Нижний Новгород, Российская Федерация  
Тел. (831) 416-48-66. Факс (831) 436-37-92  
E-mail: trt@appl.sci-nnov.ru, koma@appl.sci-nnov.ru, serov@appl.sci-nnov.ru, parsh@appl.sci-nnov.ru, odintsova@appl.sci-nnov.ru, bubnov@appl.sci-nnov.ru

Статья поступила 21 февраля 2014 г.,  
после доработки 11 апреля 2014 г.

Молекулы воды, составляющие атмосферный водяной пар, поглощают излучение во всех диапазонах, от микроволнового до ультрафиолетового и далее. В основном это поглощение связано с переходами молекул на более высокие вращательные и колебательные энергетические уровни, соответствующие резонансным спектральным линиям. Эти линии весьма интенсивны, поскольку молекула воды при малой массе обладает большим постоянным дипольным моментом. Вследствие того что эта молекула является лёгким и очень нежёстким асимметричным волчком, её резонансные линии довольно равномерно распределены по всему спектру электромагнитных волн. Тем не менее в спектре поглощения воды можно выделить интенсивные полосы, которые при низкой разрешающей способности напоминают почти периодическую последовательность пиков. Эти полосы соответствуют различным колебательным модам молекулы, т.е. движениям ядер, при которых происходит растяжение О–Н-связей и изменение углов между ними. Каждая полоса состоит из нескольких тысяч узких в атмосферных условиях индивидуальных резонансных колебательно-вращательных линий.

Ещё в первой половине XX в. было обнаружено, что водяной пар поглощает излучение и в промежутках между полосами (см. [4, 5] и приведённые там ссылки), а несколько позднее, уже в середине и начале второй половины XX в., выяснилось, что "избыточное поглощение" присутствует и внутри полос, проявляясь в промежутках между резонансными линиями (см., например, [6, 7]). Это поглощение оставалось необъяснимым, несмотря на определение всё более точных форм резонансных линий. Ввиду плавной зависимости от частоты такое поглощение называли континуальным, или континуумом [8]. В широком спектральном диапазоне континуум водяного пара выглядит как небольшая, заметная лишь в

логарифмическом масштабе, подставка, напоминающая по форме огибающую спектра, на которой расположены резонансные линии. Поглощение в максимумах резонансных линий в пределах полос превышает континуальное примерно на три порядка. Однако в промежутках между линиями это различие уменьшается, и, например, в миллиметровом диапазоне волн в так называемых микроокнах прозрачности атмосферы вклад континуума может даже превышать вклад резонансных линий в 10 раз. Из-за отсутствия строгого физического подхода, объясняющего все известные свойства континуума, для учёта последнего в моделях распространения излучения в атмосфере стали использовать эмпирические формулы, параметры которых определялись экспериментально [9, 10]. Такое описание континуума сохраняется во всех известных к настоящему времени моделях распространения.

Дискуссия о природе континуума началась с момента его обнаружения и не прекращается до сих пор (см., например, [11] и приведённые там ссылки).

Объяснение континуума большим числом неизвестных малоинтенсивных линий резонансных полос молекулы воды обсуждалось уже в работах 1940-х годов [12, 13]. Полностью исключить такую возможность удалось лишь недавно, когда современные методы глобального расчёта колебательно-вращательных спектров из первых принципов практически достигли для молекулы воды точности эксперимента [14].

Дальние крылья интенсивных резонансных линий в формировании континуума изначально рассматривались как наиболее вероятный механизм его формирования [4]. Основанием для этого является то, что традиционно используемые формы линий Лоренца и Ван Флека – Вайскопфа выведены в рамках ударного приближения, в котором продолжительность соударения  $\tau_c$  считается пренебрежимо малой по сравнению с временем между соударениями  $\tau$  и, следовательно, эти формы линии справедливы лишь при отстройках от центральной частоты линии, много меньших, чем  $(2\pi\tau_c)^{-1}$ . Это стимулировало разработку уточнённых моделей (см., например, [15]), которые, однако, не получили широкого распространения из-за наличия ряда эмпирических параметров. Для практических приложений была предложена простейшая эмпирическая поправка ( $\chi$ -функция, параметры которой подбираются из эксперимента), корректирующая традиционную форму линий в области дальних крыльев [16].

Некоторые выводы о вкладе дальних крыльев резонансных линий могут быть сделаны на основании расчётов поглощения в квазистатистическом приближении, когда считается, что при столкновении поглощающая молекула находится в постоянном поле другой молекулы. Это приближение справедливо лишь для краткого мига во время соударения и, следовательно, позволяет судить о поглощении при отстройках от центральной частоты линии, много больших, чем  $(2\pi\tau_c)^{-1}$ . Для водяного пара такие расчёты впервые были сделаны Розенкранцем (1987 г.) [17] и получили развитие в работах Ма и Типпинга (1990–2008 гг.) (см. [18] и приведённые там ссылки). Результаты этих расчётов удовлетворительно согласуются с наблюдаемым континуумом между колебательно-вращательными полосами, но дают заниженное значение поглощения внутри полос. Более точная оценка вклада крыльев могла бы быть сделана на

основании расчётов формы линии из первых принципов. Однако, несмотря на значительный прогресс в этой области, такие расчёты возможны в настоящее время лишь при небольших отстройках частоты от центра линии (см., например, [19]).

Принципиально другой подход к объяснению природы континуума основан на учёте неидеальности газов. Ключевой в этом направлении является теоретическая работа Стогрин и Хиршфельдера (1959 г.), в которой анализируются неупругие столкновения бесструктурных молекул [20]. В этой работе впервые было указано на то, что столкновения могут приводить к возникновению двойных молекул (димеров), и была введена связь количества димеров со вторым вириальным коэффициентом уравнения состояния газа. В работе [21] эти идеи были обобщены для неполярных молекул и ионов в приближении усреднённого анизотропного потенциала столкновительного взаимодействия. В более общем случае, учитывающем особенности многомерного анизотропного потенциала взаимодействующих молекул, эта задача решалась Вигасиным (1991 г.), который продемонстрировал значительную роль внутренних степеней свободы мономеров при образовании димеров [22].

Таким образом, неупругие соударения молекул приводят к возникновению новой поглощающей сущности, учёт которой необходим при анализе поглощения в газе. Такой учёт для водяного пара, впервые сделанный Викторовой и Жевакиным (1966 г.), позволил предположить, что в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн (область чисто вращательного спектра молекулы воды) всё наблюдаемое в экспериментах при комнатной температуре континуальное поглощение излучения водяным паром может быть объяснено наличием димеров [23].

Ещё одним признанным механизмом, который может приводить к возникновению континуума, является поглощение, возникающее из-за наведённого дипольного момента, связанного с перераспределением зарядов в молекуле, оказавшейся во время соударения в электростатическом поле другой молекулы. Это приводит к тому, что даже не взаимодействующие в свободном состоянии с электромагнитным полем симметричные неполярные молекулы начинают поглощать кванты в спектральных областях, соответствующих вращению и колебаниям молекулы. В спектре возникают полосы, ширина которых обратно пропорциональна времени существования наведённого диполя. По своей природе этот механизм также связан с неупругими парными соударениями молекул, дающими вклад во второй вириальный коэффициент, и в терминах работ [20–22] его следует отнести к результату взаимодействия свободных пар молекул. Очевидно, что для водяного пара этот механизм может проявляться лишь в пределах резонансных полос. Оценки такого поглощения, проведённые в работах [22, 24], позволяют сделать вывод, что для температур, характерных для земной атмосферы, его вкладом в наблюдаемый континуум паров воды можно пренебречь.

В данном обзоре проводится ретроспективное рассмотрение исследований димерного механизма континуального поглощения в водяном паре. В разделе 2 обсуждается механизм столкновительного возникновения димеров и приводятся оценки количества димеров в

равновесном водяном паре. В разделе 3 анализируются наиболее известные попытки экспериментального обнаружения димеров спектроскопическими методами в лаборатории, где водяной пар исследовался в условиях, близких к атмосферным, и в реальной атмосфере. В разделе 4 рассмотрены равновесная структура димера и основные особенности его внутримолекулярной динамики, определённые на основе наблюдений спектра димера в низкотемпературных молекулярных пучках. В разделах 5 и 6 рассказывается о том, каким образом после продолжавшихся около половины века усилий многих исследователей в различных странах мира авторам настоящего обзора удалось обнаружить сначала в чистом водяном паре, а затем и в смеси водяного пара с атмосферным воздухом в спектрах особенности, однозначно указывающие на присутствие димеров, и демонстрируется, какая информация может быть извлечена из таких спектров. В заключении (раздел 7) обсуждаются перспективы исследования водяного пара методами молекулярной газовой спектроскопии.

## 2. Столкновительное формирование димеров

Вопросы, связанные с образованием димеров в результате парных столкновительных взаимодействий молекул в газовой фазе, детально рассматривались в работах [20–22, 25].

Результат столкновения молекул определяется скоростью их относительного сближения  $v$ , прицельным расстоянием  $b$  (т.е. минимальным сближением молекул при условии сохранения прямолинейного движения) и потенциалом взаимодействия  $U(r)$ , где  $r$  — расстояние между молекулами. В рамках классической механики можно строго показать (см., например, [26]), что если исследовать расстояние между сталкивающимися бесструктурными молекулами как функцию от времени, то его кинематика оказывается такой же, как при движении по одной координате материальной точки с приведённой массой  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ , где  $m_1$  и  $m_2$  — массы сталкивающихся молекул, и кинетической энергией  $K = \mu v^2 / 2$  в поле эффективной потенциальной энергии

$$U_{\text{eff}}(r, L) = U(r) + \frac{L}{r^2}, \quad (1)$$

где  $L = Kb^2$ .

Если считать, что угловой момент сталкивающейся пары  $M = \mu vb$ , а момент инерции  $I = \mu r^2$ , то  $L/r^2 = M^2/2I$ , что соответствует энергии вращательного движения пары относительно общего центра масс.

Типичное семейство кривых эффективных потенциалов, соответствующих различным значениям  $L$ , показано на рис. 1. Наличие минимума и максимума при малых значениях  $L$  означает, что сталкивающаяся пара может туннелировать через потенциальный барьер и оказаться внутри ямы, образуя метастабильный молекулярный комплекс или метастабильный димер. Внутренняя энергия такого димера больше энергии двух свободных молекул ("нулевая" энергия), поэтому он может диссоциировать, не только столкнувшись с третьей молекулой, но и туннелируя через потенциальный барьер. Однако при соударении с третьей молекулой этот комплекс может передать ей избыточную кинетическую энергию и перейти в стабильное состояние, что и является

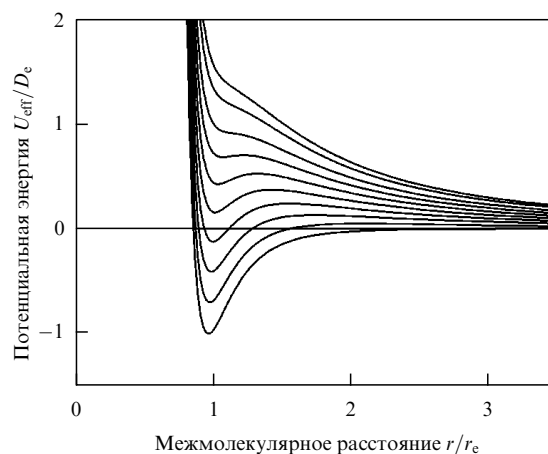


Рис. 1. Эффективные потенциалы межмолекулярного взаимодействия при различных величинах вращательного углового момента взаимодействующей пары в зависимости от межмолекулярного расстояния. Энергия нормирована на глубину потенциальной ямы  $D_e$ , а расстояние — на равновесное расстояние  $r_e$ .

ется механизмом появления стабильных (часто называемых связанными) димеров.

Качественные особенности столкновительного взаимодействия многоатомных молекул, к которым относится и молекула воды, такие же. Учёт анизотропии взаимодействия при столкновении многоатомных молекул приводит к тому, что квазисвязанные парные состояния могут образовываться не только за счёт вращения пары, но и за счёт возбуждения внутренних степеней свободы мономеров. При этом избыток кинетической энергии пары переходит, например, во внутреннее вращение мономеров в димере относительно общей связи или в их другие степени свободы.

Параметр, характеризующий количество димеров, возникает из рассмотрения процесса их образования как обратимой реакции объединения двух мономеров:



Очевидно, что скорость образования димера равна произведению вероятности попадания  $\alpha$  каждой из взаимодействующих молекул в одну и ту же точку пространства, вероятности образования димера  $\beta$  и концентраций взаимодействующих молекул  $[M] = n_m$ :

$$V_1 = \alpha [M] \alpha [M] \beta = \alpha^2 \beta n_m^2, \quad (3)$$

а скорость реакции распада димеров равна произведению вероятности распада  $\delta$  на концентрацию димеров  $[D] = n_d$ :

$$V_2 = \delta [D] = \delta n_d. \quad (4)$$

В равновесных условиях эти скорости одинаковы. Отношение, получающееся из (3) и (4) при  $V_1 = V_2$ ,

$$\frac{n_d}{n_m^2} = \frac{\alpha^2 \beta}{\delta} = K_2^c, \quad (5)$$

является величиной, постоянной при заданной температуре. Эту величину называют константой равновесия реакции. Если взаимодействующие молекулы можно рассматривать как идеальный газ, то при постоянной температуре концентрация прямо пропорциональна

давлению. Поэтому константу равновесия можно определить через парциальные давления исходных и конечных продуктов реакции:

$$\frac{p_d}{p_m^2} = K_2^p = K_2. \quad (6)$$

Такое определение константы равновесия является широко принятым, но менее строгим, поскольку реакция объединения (2) обусловлена столкновениями молекул, число которых пропорционально числу молекул в единице объёма, т.е. концентрации, а не давлению, которое вторично.

Существует аналитическая связь между константой равновесия и вторым вириальным коэффициентом уравнения состояния газа (см. [20, 27]):

$$B(T) = b_0 - K_2 RT, \quad (7)$$

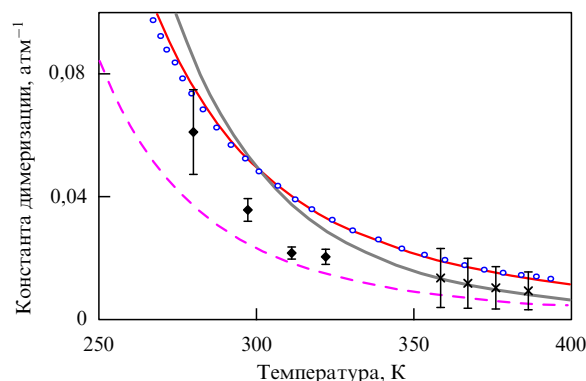
где  $b_0$  — исключённый объём, или область пространства, занимаемая молекулами газа.

Методами статистической механики (см., например, [28]), можно строго показать, что константа равновесия может быть представлена в виде суммы составляющих, соответствующих метастабильным и связанным димерам:

$$K_2 = K_m + K_b. \quad (8)$$

Таким образом, суммарное число димеров в равновесном водяном паре можно рассчитать, используя оценку величины исключённого объёма и эмпирические термодинамические данные о состоянии водяного пара, относительная неопределённость которых в интервале температур 273–1275 К и давлений 0–1000 МПа ( $\approx 9869$  атм) составляет в настоящее время менее 0,1 % [29]. Примеры таких расчётов можно найти и в статьях первой половины XX в. (см., например, [27]), и в недавних работах [25, 30]. Результаты подобных расчётов неплохо согласуются как между собой, так и с результатами современных расчётов из первых принципов [31, 32] и даже с экспериментальными данными по измерению теплопроводности водяного пара [33] (рис. 2).

Главный вывод, следующий из этих оценок, состоит в том, что должно образовываться довольно много димеров. В водяном паре, находящемся в типичных для земной атмосферы условиях, относительная концентрация димеров составляет  $10^{-3}$ – $10^{-4}$ . Учитывая, что газобразные микропримеси полярных молекул с относительной концентрацией  $\sim 10^{-6}$  легко обнаруживаются спектроскопическими методами, наблюдение спектров димеров воды не должно, казалось бы, вызывать затруднений. Тем не менее наблюдать спектры, которые можно было бы однозначно интерпретировать как принадлежащие димерам, в равновесном водяном паре при атмосферных температурах не удавалось вплоть до 2013 г. [36], т.е. в течение более полувека с тех пор, как необходимость такого наблюдения была сформулирована исследователями. Основная причина такой задержки и неоднозначности трактовки получавшихся ранее экспериментальных результатов, как будет видно из примеров, приведённых в разделе 3, заключалась в недостаточности информации о спектре димера и в неудовлетворительной точности этой информации.



**Рис. 2.** Зависимость константы равновесия димеров воды от температуры. Тонкая сплошная кривая — расчёт по второму вириальному коэффициенту [25] (связанные и метастабильные димеры). Жирная сплошная кривая — расчёт из первых принципов [31] (только связанные димеры). Штриховая кривая — расчёт из теории ассоциации (связанные димеры) [34]. Кружки — расчёт из первых принципов [35] (связанные и метастабильные димеры). Косые кресты — экспериментальные данные [33] (связанные и частично метастабильные димеры). Ромбы — экспериментальные данные, приведённые в разделе 5.

### 3. Экспериментальные поиски спектральных проявлений димеров

Указание на то, что в водяном паре часть молекул воды находится в ассоциированном (связанном) состоянии, можно найти, например, в работах Г.С. Ландсберга 1930-х годов [37], где на основе анализа спектров комбинационного рассеяния водяного пара отмечено наличие равновесного состояния между изолированными и ассоциированными молекулами и показано, что изменение температуры пара вызывает лишь смещение этого равновесия, но не приводит к постепенному ослаблению водородных связей между ассоциированными молекулами.

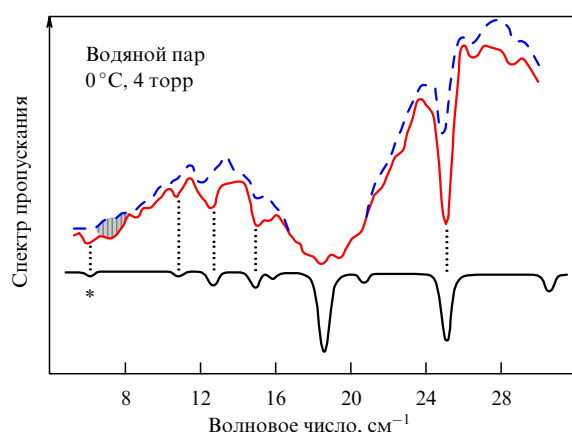
Работа Пеннера и Варанаси [38] является первым известным экспериментальным исследованием, в котором "слипание и взаимодействие молекул" (intermolecular coupling and interactions) указывается как наиболее вероятный механизм, объясняющий избыточное поглощение в спектре паров воды. Авторы [38] изучали поглощение излучения дальнего инфракрасного диапазона в области высокочастотного крыла полосы вращательного спектра паров воды при температурах 400 и 500 К в диапазоне давлений 2–25 атм. Интегральная интенсивность наблюдаемых спектров возрастала быстрее, чем линейная зависимость от давления, которую можно было бы объяснить дальними крыльями интенсивных линий мономера воды в модели лоренцевой формы линии. В следующей работе [39] авторы дополнили свои эксперименты исследованием температурной зависимости наблюдаемого избыточного поглощения, величина которого уменьшалась с возрастанием температуры. Это позволило им сделать оценку энергии связи слипающихся молекул воды, которая оказалась в интервале 3–5 ккал моль<sup>-1</sup>, что соответствует энергии водородной связи<sup>1</sup>. В результате авторы [39] уточнили, что

<sup>1</sup> Энергия связи мономеров в димере воды  $D_e$  составляет, по современным данным,  $4,998$  ккал моль<sup>-1</sup> =  $1748$  см<sup>-1</sup> [40].

причиной наблюдаемого избыточного поглощения является "соединение молекул воды водородными связями" (association of water molecules due to hydrogen bonding). Отметим, что авторы [38, 39] не говорят о димеризации молекул, хотя, согласно современным представлениям, очевидно, что в условиях их экспериментов димер является наиболее распространённым ассоциатом молекул воды.

Обнаруженная таким образом сильная отрицательная степенная температурная зависимость интегрального поглощения водяного пара, а также квадратичная зависимость поглощения от давления долгое время считались характерными спектральными признаками димеров (см., например, [41–44]). Позднее теоретические расчёты поглощения в дальних крыльях мономеров и поглощения, связанного с индуцированным соударениями дополнительным дипольным моментом (см., например, [18, 24] и приведённые там ссылки), показали, что такие зависимости присущи не только димерному поглощению.

Гипотеза Викторовой и Жевакина о димерной природе избыточного поглощения миллиметровых и субмиллиметровых волн водяным паром [23] и их расчёты вращательного спектра димера (см. [45] и приведённые там ссылки), указывавшие на наличие в спектре двух особенностей, образованных слившимися линиями вращательных переходов димера без изменения величины полного углового момента на частотах около 7 и 21  $\text{см}^{-1}$ , стимулировали активные поиски и исследования спектральных пиков водяного пара вблизи этих частот в лабораторных условиях и реальной атмосфере. Наиболее известным в связи с этим является цикл работ Гебби с соавторами (см. [46–48] и приведённые там ссылки). Был обнаружен характерный пик вблизи частоты 7,5  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3). Были продемонстрированы квадратичная зависимость поглощения в пике от давления водяного пара и



**Рис. 3.** Пример экспериментальных данных, на основании которых Гебби с соавторами [46–48] декларировали наблюдение димеров воды в атмосфере. Штриховая кривая соответствует базовой линии спектрометра. Тонкая сплошная кривая — измеренный спектр пропускания водяного пара. Выделенная спектральная особенность вблизи частоты 7,5  $\text{см}^{-1}$  была интерпретирована как димерное поглощение. Жирной кривой показан расчётный спектр паров воды в условиях эксперимента с учётом разрешающей способности спектрометра. Звёздочкой отмечена линия  $\text{H}_2\text{O}$  вблизи значения волнового числа 6  $\text{см}^{-1}$  (183 ГГц), поглощение в центре которой составляет  $1,3 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . Действительное соотношение амплитуд этой линии и димерных пиков показано на рис. 11.

его температурная зависимость, соответствующая энергии связи димера воды. Это обнаружение не было подтверждено другими исследованиями. Оно подвергалось критике и со стороны Жевакина как необоснованное, поскольку амплитуда обнаруженного пика имела ту же величину, что и соседние пики, соответствующие на несколько порядков более интенсивным линиям мономера [49]. Более того, как будет показано ниже, в спектре димера, рассчитанного современными методами квантовой химии, характерные особенности вблизи частот 7 и 21  $\text{см}^{-1}$  отсутствуют [50].

Весьма успешным направлением поисков оказалось исследование спектров водяного пара при больших температурах и давлениях, т.е. в условиях, когда димеров, число которых пропорционально квадрату давления, должно быть много [51–56]. Эти работы фактически развивают и углубляют исследования влияния ассоциации молекул на частоты колебаний О–Н-связей в воде, начатые Ландсбергом [37]. Их результаты, которые хорошо согласуются друг с другом, убедительно доказывают, что неидеальность водяного пара, проявляющаяся с возрастанием давления, обусловлена образованием малых водяных кластеров. Более того, спектроскопическое моделирование формы таких спектров [57] позволило сделать вывод, что доля связанных димеров воды значительна даже в условиях, более характерных для паровых котлов, чем для атмосферы (рис. 4). Всё это подтверждало принципиальную возможность обнаружения димеров и в обычных условиях. Однако эти работы показали, что относительное изменение частоты фундаментальных О–Н-колебаний в молекуле воды при образовании связанного димера составляет всего около 3 %. Это изменение значительно меньше неоднородной ширины колебательной полосы, обусловленной её вращательной структурой. В таких условиях, учитывая известные сложности работы с водяным паром и неопределённости моделирования спектра мономера, обнаружение димерной полосы с неопределённой шириной на фоне значительно более интенсивной в обычных условиях полосы мономера является весьма нетривиальной задачей.

Казалось, что проблему можно решить, если рассчитать частоты и интенсивности обертонов характерных колебаний О–Н-связей в димере и найти спектральный интервал, в котором достаточно интенсивная димерная полоса окажется между полосами мономера. Очевидными недостатками такого подхода является: а) каждый последующий обертоном примерно на порядок слабее предыдущего; б) точность предсказания параметров полосы уменьшается с возрастанием номера обертона; в) димер, оказывающийся по мере возрастания номера обертона во всё более возбуждённом метастабильном колебательном состоянии, всё быстрее диссоциирует, что может привести к значительному дополнительному уширению димерных полос, вплоть до полной невозможности их обнаружения. Тем не менее пример такого анализа можно найти в работе [58], где указывается, что полоса димера может быть обнаружена вблизи частоты 14800  $\text{см}^{-1}$ . Поиски предсказанного пика в атмосферном спектре с использованием Солнца в качестве источника излучения не увенчались успехом [59]. Ничего, кроме поглощения в известных линиях атмосферной воды и кислорода, не было обнаружено, хотя исходя из оценок интенсивности димерной полосы и вероятной распро-

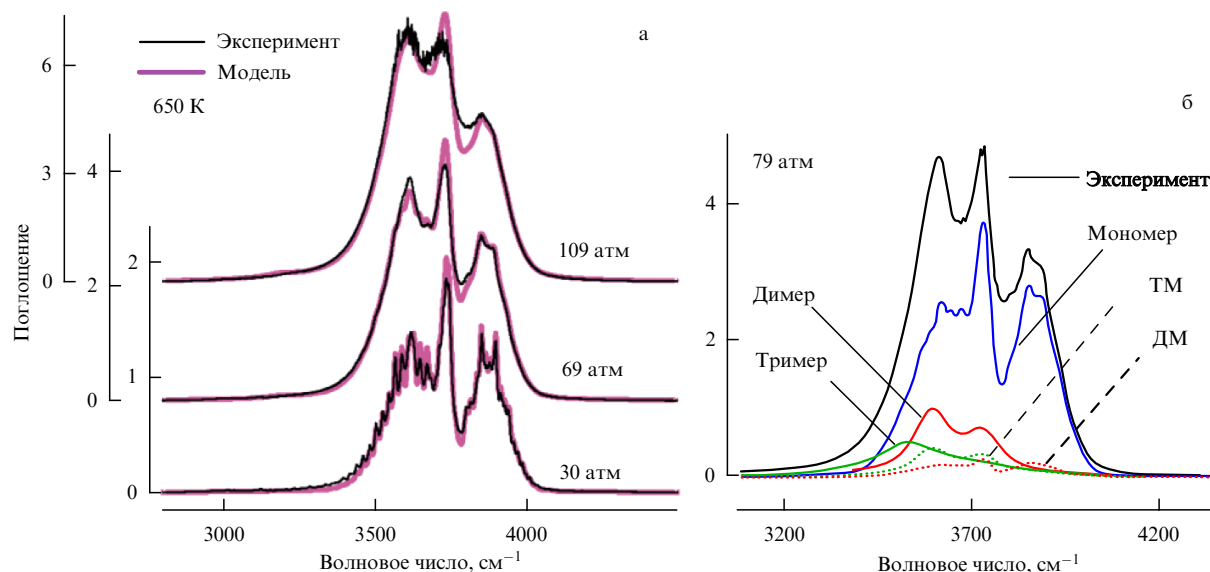


Рис. 4. Высокотемпературные спектры водяного пара в диапазоне фундаментальных колебаний О–Н-связи [57]: (а) демонстрируется соответствие модели экспериментальным данным, (б) приведён пример разложения одного из наблюдаемых спектров на составляющие. ДМ и ТМ означают соответственно метастабильные димеры и тримеры.

странённости димеров в условиях наблюдений, исследователи имели почти десятикратный запас по чувствительности.

Аналогичный подход к обнаружению димерной полосы поглощения в атмосфере использовался в широко известной работе Пфейлстикера с соавторами [60]. За основу были взяты более точные расчёты частоты и интенсивности третьего обертона колебаний О–Н-связей в димере, выполненные другой группой [61], а для наблюдений была организована длинная (более 18 км) проходящая над морем насыщенная парами воды трасса, обеспечивающая более высокую чувствительность обнаружения по сравнению с таковой в случае вертикальных атмосферных трасс. Теоретически предсказанный димерный пик с максимумом вблизи частоты  $13400\text{ см}^{-1}$  был обнаружен как разность между наблюдаемым и расчётным спектрами атмосферного поглощения (рис. 5). Обнаруженное поглощение демонстрировало ожидаемую квадратичную зависимость от влажности воздуха и хорошо совпадало по величине с расчётным, что позволило авторам [60] декларировать прямое детектирование димеров в атмосфере. Однако последующее высокочувствительное исследование спектра паров воды [62] выявило в области обнаруженной димерной полосы большое количество неизвестных ранее линий мономера. Их учёт в модели атмосферного поглощения привёл к полному согласию наблюдаемого и расчётного спектров, не оставляя места димерному поглощению. Последующие лабораторные исследования подтвердили отсутствие димерного поглощения в этом диапазоне даже при давлениях водяного пара, обеспечивающих концентрацию димеров, на порядок большую достигаемой в условиях окружающей среды [63].

При условии отсутствия значительных ошибок при расчётах частот и интенсивностей димерных полос или константы димеризации это может означать существенную недооценку ширины спектральных особенностей димерного поглощения. Такая недооценка может возникать из-за неполного учёта низкочастотных межмолеку-

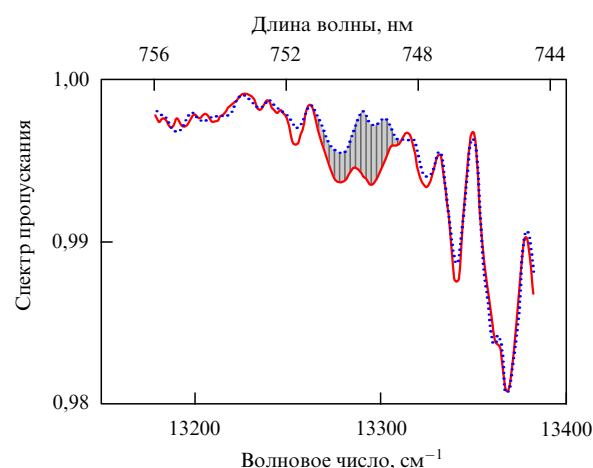


Рис. 5. Данные, на основании которых Пфейлстикер с соавторами декларировали наблюдение димеров воды в атмосфере [60]. Сплошной кривой показан измеренный спектр пропускания атмосферы. Пунктирной кривой показан результат моделирования этого спектра с учётом всех известных к тому времени линий мономера воды. Избыточное поглощение в заштрихованной области интерпретировалось как предсказанная в работе [61] полоса поглощения димера.

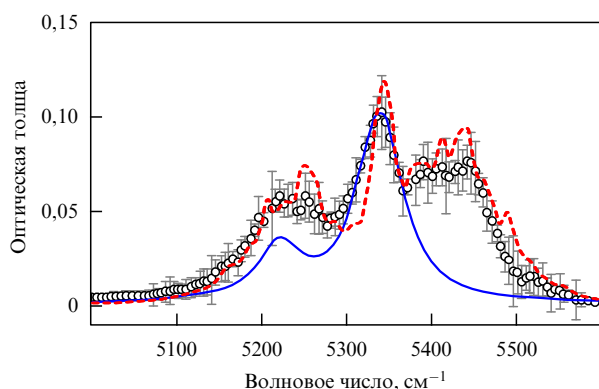
лярных колебаний в димере. Например, в работе [64] показано, что даже при учёте лишь двух из шести сильно взаимодействующих межмолекулярных колебаний в димере ширина полосы третьего обертона О–Н-колебаний может достигать до  $250\text{ см}^{-1}$ , что более чем на порядок превышает ширину пика, найденного Пфейлстикером [60]. Кроме того, надо учитывать, что энергия диссоциации димера составляет всего  $1105 \pm 10\text{ см}^{-1}$  [65], что на порядок меньше энергии кванта излучения, поглощаемого димером в этих экспериментах. Следовательно, искомая полоса может быть значительно уширена вследствие весьма короткого времени жизни метастабильного состояния димера.

Альтернативным подходом к поискам димерного поглощения является исследование континуума водяно-



го пара в пределах колебательно-вращательных полос мономера [66–68] либо в области его вращательного спектра [69]. При этом интенсивность поглощения в максимумах линий мономера на несколько порядков превышает континуальное, но во множественных микроокнах прозрачности между индивидуальными линиями это превышение не является значительным и оно может быть зарегистрировано, например, с помощью многоходовой кюветы. Очевидным достоинством подхода является возможность обнаружения интенсивных полос фундаментальных колебаний в димере, а недостатком — необходимость очень точного учёта спектра поглощения мономера, расчёт формы линий которого в области отстроек от центральной частоты, больших, чем  $(2\pi\tau_c)^{-1}$ , всё ещё является нерешённой задачей.

Типичные проблемы применения такого подхода можно показать на примере работы [70], в которой континуум исследовался в диапазоне  $5000–5600\text{ см}^{-1}$ , соответствующем комбинации фундаментальных колебаний изгиба и растяжения связей в молекуле мономера. Авторы [70] считают свидетельством проявления димера то, что часть остатка вычитания спектра мономера из наблюдаемого поглощения весьма похожа на предполагаемую на основе расчётов [71] форму полос димерного поглощения (рис. 6). Исходя из этого они получают значения константы димеризации в хорошем согласии с теоретическими и экспериментальными данными. Однако ещё более хорошее совпадение формы измеренного континуума с формой спектра мономера при очень низком спектральном разрешении свидетельствует о том, что возможна и другая интерпретация результатов измерений. Тем не менее применение этого метода в последующих работах для анализа континуума водяного пара в области полос фундаментальных колебаний мономера вблизи частот  $1600$  и  $3650\text{ см}^{-1}$  и тщательный анализ температурных зависимостей наблюдаемого поглощения (см. [72] и приведённые там ссылки) позволили авторам предъявить убедительные свидетельства того, что по крайней мере часть наблюдаемого внутри полос мономера континуума может быть объяснена димерами.



**Рис. 6.** Данные, на основании которых Пташник с соавторами [70] сделали вывод о димерной природе континуального поглощения в водяном паре в пределах колебательно-вращательной полосы поглощения мономера. Кружки — результат экспериментального измерения континуального поглощения в микроокнах прозрачности водяного пара при комнатной температуре. Сплошная кривая — расчётный спектр димера воды [71]. Штриховой кривой показан результат расчёта модельного спектра молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре и давлении 20 атм по данным базы HITRAN (High resolution TRANsmission molecular absorption database) [73].

При этом было учтено, что часть димеров находится в метастабильных состояниях, а их спектр оценён как удвоенный спектр мономера, однородно уширенный из-за короткого времени жизни.

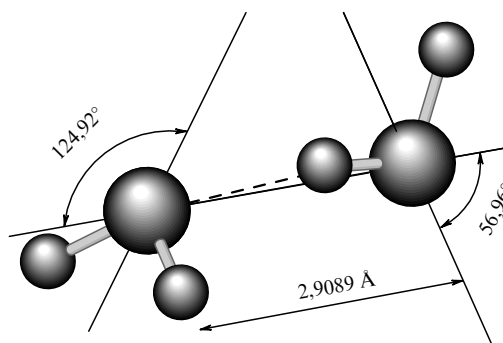
Аналогичный метод исследования был применён этими же авторами для анализа континуума водяного пара в промежутках между различными полосами поглощения мономера в диапазоне частот от  $2500$  до  $10000\text{ см}^{-1}$  в работе [74]. Измеренное континуальное поглощение демонстрировало квадратичную зависимость от давления паров воды и сильную отрицательную степенную температурную зависимость. Анализ возможных механизмов возникновения континуума позволил авторам сделать вывод, что наибольший вклад в наблюдаемое поглощение вносят димеры воды. Однако последующие измерения континуума в частотном диапазоне  $5875–6450\text{ см}^{-1}$ , соответствующем одному из окон прозрачности, с помощью высокочувствительного спектрометра другого типа [75] показали, что результаты измерений поглощения в работе [74] завышены по сравнению с реальным поглощением на 1–2 порядка и для выявления природы континуума в промежутках между полосами поглощения мономера требуются дальнейшие исследования.

Поиски спектральных проявлений димеров воды в условиях, близких к атмосферным, были обобщены за два года до их обнаружения на крупной международной конференции, посвящённой молекулярным комплексам в нашей атмосфере и вне её [76]. В предисловии редакторов специального выпуска журнала *Molecular Physics* (A Special Issue on a workshop from the Solvay Institutes dealing with molecular complexes in our atmosphere and beyond. Brussels — April 2010), посвящённого этой конференции, говорится: "Да, весьма вероятно, что димер воды присутствует в нашей атмосфере, и предполагается, что он вносит заметный вклад в радиационный баланс; остерегайтесь фальшивок, когда ищите свидетельства молекулярных комплексов, и убедитесь, что вклад мономера учтён до мельчайших деталей" [77].

Намного более успешными оказались исследования спектров димера воды в холодных молекулярных пучках [78–80], матрицах инертных газов [81–83] и гелиевых нанокластерах [84]. Эти исследования позволили утвердить димер воды как физическую сущность, определить его равновесную структуру, разобраться в его сложной внутренней динамике, найти характерные частоты и интенсивности фундаментальных колебаний. Тем не менее во всех этих исследованиях взаимодействие молекул воды между собой происходит при температурах в несколько градусов Кельвина, и, следовательно, они не могут дать ответ на вопрос о распространённости и спектре димеров в земной атмосфере.

#### 4. Структура димера и его спектр

Конфигурация димера была установлена в 1970-х годах с помощью подбора структурных параметров, удовлетворяющих результатам измерения частот нескольких первых вращательных переходов димера, линии которых наблюдались в холодных молекулярных пучках [78]. Оказалось, что димер имеет открытую структуру (рис. 7), в которой молекулы воды соединены между собой водородной связью так, что один из них является донором (дающим протон), а второй — акцептором

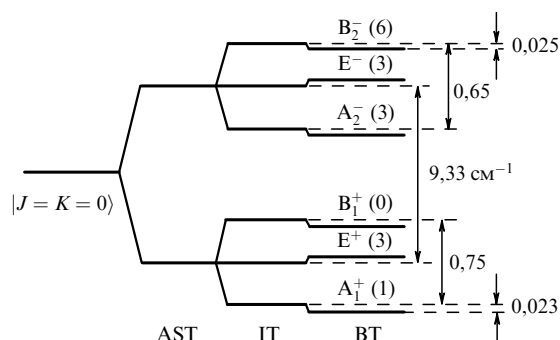


**Рис. 7.** Равновесная структура димера воды, установленная на основании расчётов из первых принципов [85]. Левая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  играет роль акцептора протона, а правая — донора. Молекула димера имеет плоскость симметрии, в которой находятся донор и атом кислорода акцептора. В этой же плоскости находится ось симметрии акцептора. Положения мономеров относительно друг друга характеризуют расстояние между атомами кислорода (2,9089 Å) и углы между осью симметрии мономера и осью, которая проходит через центры атомов кислорода (значения углов указаны на рисунке). Положения атомов в мономерах определяются углом между связями ( $104,58^\circ$  в акцепторе и  $104,45^\circ$  в доноре) и длинами О—Н-связей, которые одинаковы у акцептора (0,9597 Å) и немного различаются у донора (0,9581 Å у связи свободного протона и 0,9653 Å у протона, образующего водородную связь). Для сравнения, наиболее точные на сегодня расчёты параметров равновесной конфигурации молекулы воды дают угол  $104,50^\circ$  и длину связей 0,95785 Å [86].

(принимаям протон). Эталонными в настоящее время считаются параметры равновесной конфигурации димера, определённые с помощью высокоточных расчётов из первых принципов в работе [85].

Подробное рассмотрение особенностей сложной внутримолекулярной динамики димера воды можно найти в работах [87–93] и в приведённых там ссылках.

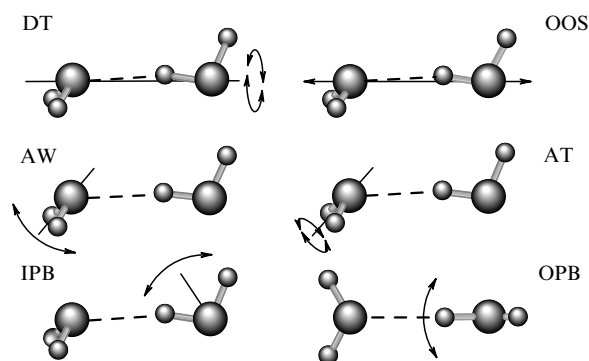
Из равновесной структуры димера следует, что он представляет собой слабоасимметричный вытянутый волчок с постоянным дипольным моментом, направленным практически вдоль оси волчка. Из возможности перестановок одинаковых ядер и наличия плоскости симметрии следует то, что молекула димера имеет восемь энергетически эквивалентных конфигураций. Переход из одной конфигурации в другую происходит за счёт туннелирования через три довольно низких потенциальных барьера. Туннелирование через самый низкий барьер (около  $160\text{--}170\text{ см}^{-1}$ ) приводит к обмену протонов в акцепторе. Соответствующее движение (см. рис. 3 работы [89]), которое называют акцепторным переключением (acceptor switch tunneling), расщепляет каждый колебательно-вращательный уровень димера на два (рис. 8). Второй, наиболее вероятный, туннельный переход приводит к обмену мономеров ролями — акцептор становится донором и наоборот. Соответствующее движение, называемое обменом (interchange tunneling), может идти двумя способами, различающимися направлением вращения мономеров относительно их осей симметрии [87]. Высота барьеров составляет около 200 и  $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ . Это туннелирование приводит к расщеплению на три каждого из подуровней, возникающих в результате акцепторного переключения (см. рис. 8). Последним типом туннелирования в димере является движение, в результате которого протоны донора меняются местами. Движение называют бифуркационным



**Рис. 8.** Расщепление нижнего вращательного уровня димера воды,  $J=0$ ,  $K=0$  ( $J$  — квантовое число полного углового момента молекулы,  $K$  — квантовое число проекции полного углового момента на ось волчка) за счёт туннельных движений, обозначенных как AST (Acceptor Switch Tunneling), IT (Interchange Tunneling) и BT (Bifurcation Tunneling). А, В и Е — типы симметрии уровней в соответствии с принятой классификацией [94], в скобках приведён статистический вес уровней, обусловленный наличием спина у атомов водорода. В правой части рисунка показана приблизительная величина расщепления и сдвига уровней [ $\text{см}^{-1}$ ]. При  $K \neq 0$  из-за асимметрии димера снимается вырождение уровней по чётности, что приводит к дополнительному расщеплению подуровней с симметрией А и В на два и в результате каждый колебательно-вращательный уровень с  $K \neq 0$  оказывается расщеплённым не на шесть, а на десять подуровней.

(bifurcation tunneling). Высота этого барьера по разным оценкам составляет от 400 до  $1000\text{ см}^{-1}$ . Указанное туннелирование вызывает небольшой сдвиг расщеплённых подуровней, но не приводит к их дальнейшему расщеплению (см. рис. 8).

Анализ возможных колебаний в димере воды впервые был проведён в работе [95]. Всего имеется 12 нормальных колебательных мод. Шесть из них соответствуют внутримолекулярным колебаниям О—Н-связей мономеров, в каждом из которых могут быть симметричные и асимметричные колебания растяжения связей и изгибные колебания, соответствующие изменению угла между связями. Частоты этих мод близки к частотам мод мономера. Остальные шесть мод соответствуют низкочастотным межмолекулярным колебаниям мономеров в молекуле димера (рис. 9). Расчётные и экспериментально



**Рис. 9.** Шесть нормальных колебательных межмолекулярных мод димера воды [95]. DT (Donor Torsion) — скручивание донора; OOS (O—O Stretch) — растяжение О—О-связи; AW (Acceptor Wag) — качание акцептора; AT (Acceptor Torsion) — скручивание акцептора; IPB (In Plane Bend) — изгиб водородной связи в плоскости симметрии димера; OPB (Out of Plane Bend) — изгиб водородной связи перпендикулярно плоскости симметрии.



**Таблица.** Частоты [см<sup>-1</sup>] нормальных колебательных мод мономера и димера воды

Мономер H <sub>2</sub> O		Димер (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		
Мода *	Эксперимент ** (HITRAN [73])	Мода ***	Расчёт ** [93]	Эксперимент
v <sub>1</sub>	3657,1 (0,4)	v <sub>3</sub> (v <sub>1</sub> , d)	3591 (28)	3601 [96]
		v <sub>1</sub> (v <sub>3</sub> , d)	3711 (12)	3735 [96]
		v <sub>2</sub> (v <sub>1</sub> , a)	3634 (0,9)	3660 [96]
v <sub>3</sub>	3755,9 (9)	v <sub>9</sub> (v <sub>3</sub> , a)	3725 (11)	3745 [97]
		v <sub>4</sub> (v <sub>2</sub> , d)	1614 (7)	1616 [98]
v <sub>2</sub>	1594,7 (13)	v <sub>5</sub> (v <sub>2</sub> , a)	1603 (13)	1599 [98]
		v <sub>10</sub> (OPB)	495 (14)	523 [98]
		v <sub>6</sub> (IPB)	304 (1,3)	311 [98]
		v <sub>7</sub> (OOS)	144 (12)	143 [99]
		v <sub>11</sub> (AT)	122 (21)	108 [90]
		v <sub>8</sub> (AW)	121 (31)	103 [90]
		v <sub>12</sub> (DT)	85 (10)	88 [90]

\* Обозначения нормальных мод мономера: v<sub>1</sub> — симметричное растяжение связей, v<sub>3</sub> — асимметричное растяжение связей, v<sub>2</sub> — изгиб связей.

\*\* В скобках указаны относительные силы осцилляторов по расчётным данным [98]. Наиболее точные на сегодня частоты низкочастотных фундаментальных межмолекулярных колебаний в димере приведены в [32].

\*\*\* Обозначения нормальных мод димера [95] и их описание (в скобках), указывающее соответствующие нормальные моды молекул акцептора (a) и донора (d) для внутримолекулярных колебаний и условные обозначения межмолекулярных колебаний (см. рис. 9).

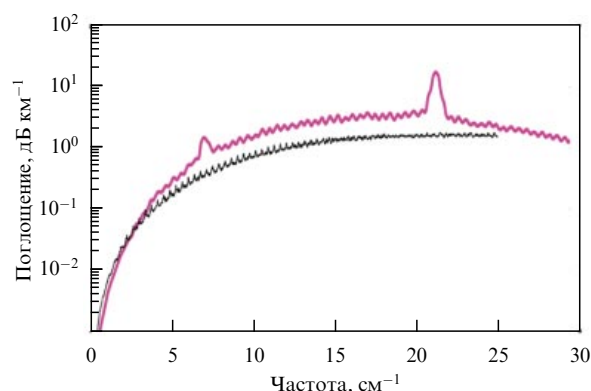
измеренные частоты нормальных мод приведены в таблице. Следует отметить, что из-за сильного ангармонизма межмолекулярных колебаний димера комбинационные моды низкочастотных колебаний могут иметь значительную интенсивность, сравнимую с интенсивностью фундаментальных высокочастотных колебаний. Поэтому идентификация наиболее высокочастотных мод, например, соответствующих изгибам водородной связи в плоскости симметрии молекулы и перпендикулярной к ней плоскости (in-plane and out-of-plane bend), пока не может считаться окончательной. Частоты этих мод измерены только в холодных неоновых и водородных матрицах, которые могут оказывать влияние на колебания димера, и, кроме того, идентификация этих мод не была поддержана строгими расчётами из первых принципов.

Четыре низкочастотные моды попадают в диапазон частот от 50 до 150 см<sup>-1</sup>. Эти моды, их обертоны и комбинационные колебания образуют несколько тысяч состояний, которые при комнатной температуре (тепловая энергия  $k_B T \sim 200$  см<sup>-1</sup>) оказываются заселёнными в достаточной мере, чтобы внести заметный вклад в спектр димера. В каждом из этих состояний имеется полный набор инверсионно-вращательных уровней. Столь значительное неоднородное уширение спектра в совокупности с однородным уширением линий давлением приводит к тому, что спектр димера в пределах его колебательно-вращательных полос представляется непрерывным или континуальным поглощением, равномерно размазанным по широкой спектральной области [100]. Этот же факт объясняет причину неудавшегося наблюдения спектра димера в тёплом водяном паре даже в очень хорошо подготовленном лабораторном эксперименте: характерная сливающаяся группа

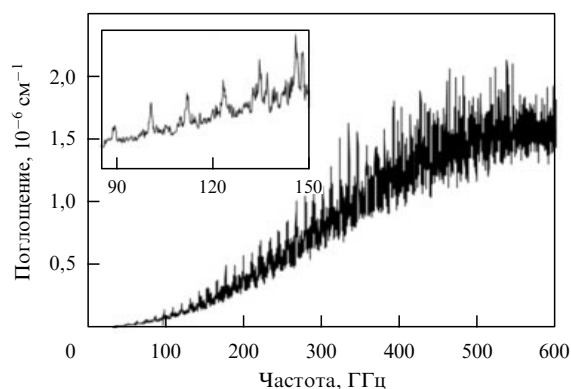
колебательно-вращательных линий (Q-ветвь) димера, наблюдаемая при температуре 5 К в холодном молекулярном пучке с очень хорошим отношением сигнала к шуму, никак не проявилась в спектре водяного пара при комнатной температуре (см. рис. 6 работы [101]).

Наиболее строгие и точные в настоящее время расчёты формы спектра димера при типичных для земной атмосферы температурах, исходящие из первых принципов и опирающиеся на совокупные результаты предшествующих теоретических и экспериментальных исследований, опубликованы в работе [50]. Расчёты выполнены лишь для миллиметровой и субмиллиметровой областей частот, в которых влияние нежесткости димера на его спектр значительно меньше, чем в инфракрасном диапазоне. Тем не менее при расчётах явным образом учитывались все возможные вращательно-колебательно-инверсионные переходы димера, вплоть до порога диссоциации водородной связи. Если принять, что ширина индивидуальных линий димера составляет 0,12 см<sup>-1</sup>, т.е. является примерно такой же, как у линий большинства полярных атмосферных молекул при давлении 760 мм рт. ст., то применение метода расчёта формы спектра [50] для водяного пара при температуре 293 К и влажности 7,5 г м<sup>-3</sup> (что соответствует обычным комнатным условиям при относительной влажности около 44 %) даёт спектр, показанный на рис. 10. На этом же рисунке для сравнения приведены результаты расчётов Викторовой и Жевакина [45], выполненные для тех же условий в очень упрощённой модели димера как жёсткого волчка с возможностью внутреннего вращения жёстких мономеров относительно водородной связи. Удивительно, что авторы [45], не имея почти никакой информации о димере, верно предсказали то, что димер имеет линейную (называемую также открытой) молекулярную структуру с одной водородной связью [102]. Это позволило правильно определить общую частотную зависимость спектра и его интегральную интенсивность [45, 103].

Примерный вид спектра поглощения димера в инфракрасном диапазоне, полученный на основе наиболее точных на сегодня модельных расчётов частот и интен-



**Рис. 10.** Расчётный спектр димера воды в миллиметровом-субмиллиметровом диапазоне волн при комнатной температуре, полученный с помощью наиболее полных и точных на сегодня квантово-химических расчётов [50] (давление водяного пара 7,6 мм рт. ст.) и спектр димера в атмосферном воздухе при такой же температуре и парциальном давлении паров воды, полученный в упрощённой модели жёстких и жёстко связанных мономеров с возможностью внутреннего вращения [45].



**Рис. 11.** Рассчитанный из первых принципов вид спектра димера воды в водяном паре при температуре 270 К и давлении 3 мм рт. ст. (торр) [104]. На вставке — увеличенный фрагмент рисунка.

сивностей колебательных мод димера с учётом связи и ангармонизма колебаний [93] показан, например, на рис. 3 работы [72]. Отметим, что такое моделирование спектра димера даёт лишь грубую качественную картину, поскольку ни ширина, ни форма колебательно-вращательных полос димера не известны.

Анализ предшествующих попыток поиска димеров в атмосфере или водяном паре в условиях, близких к атмосферным, приводит к выводу, что избежать ошибочного обнаружения димеров по их спектрам можно только в том случае, если в эксперименте наблюдается не одиночная спектральная особенность, а характерная для димера серия дискретных пиков. В работе [104], опирающейся на расчёты из первых принципов [50], показано, что роль такой серии может играть вращательный спектр димера, наблюдаемый в водяном паре на миллиметровых волнах при пониженном давлении ( $\sim 10$  мм рт. ст.), когда однородное столкновительное уширение линий ещё не полностью превращает густой дискретный спектр димера в гладкое континуальное поглощение. При низких давлениях в спектральном диапазоне от 60 до 350 ГГц ( $2\text{--}12\text{ см}^{-1}$ ) на фоне квазиконтинуального поглощения видна последовательность равноотстоящих друг от друга пиков (рис. 11). Расчёты показывают (см. рис. 1 работы [104]), что каждый пик этой серии образован большим числом слившихся линий, соответствующих переходам  $J \rightarrow J + 1$  между уровнями с симметрией E (см. рис. 8) с различными значениями  $K$  во всевозможных колебательных состояниях димера. В работе [79] показано, что частоты линий таких переходов образуют квазиеквидистантные последовательности, аналогичные спектрам полярных двухатомных молекул. Наибольшей интенсивностью обладают серии при  $K = 0$  в основном колебательном состоянии, что соответствует вращению молекулы димера, как гантели, относительно оси с максимальным моментом инерции. Следовательно, положения наблюдаемых в спектре пиков будут в значительной степени определяться частотами именно этих переходов. С возрастанием частоты вращения молекулы усиливаются эффекты нежёсткости и накапливаются различия в положениях однотипных переходов молекулы в различных колебательных состояниях. Это приводит к постепенному неоднородному уширению вращательных пиков в спектре димера и их полному размыванию на частотах выше 350 ГГц (см. рис. 11).

Важной особенностью выбора именно низкочастотной части вращательного спектра димера для его первого экспериментального обнаружения, отмечавшейся в работе [104], является то, что спектр мономера не мешает наблюдению спектра димера. Дело в том, что вследствие значительного различия мономера и димера по массе и типу симметрии их вращательные спектры сильно различаются. Спектр мономера в этом диапазоне очень хорошо изучен. Максимум интенсивности вращательных линий мономера находится в коротковолновой части субмиллиметрового диапазона, а в миллиметровом диапазоне присутствует лишь одна интенсивная линия вблизи частоты 183 ГГц и несколько слабых линий, соответствующих вращательному спектру основного изотополога воды  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  в однократно возбуждённом изгибном колебательном состоянии и спектру однократно дейтерированного изотополога воды  $\text{HDO}$ . Параметры всех этих линий известны [73]. Слабые линии сравнимы по интенсивности с вращательными пиками димера, но из-за значительного различия по ширине их можно отнести скорее к полезным маркерам в наблюдаемом спектре, чем к мешающим факторам.

В завершение этого раздела отметим, что анализ рассчитанного из первых принципов спектра димера в миллиметровом диапазоне волн позволяет прибавить к перечисленным выше достоинствам работы [45] ещё и предсказание квазипериодичности спектра и правильную оценку периода характерных вращательных пиков. Квазипериодичной оказалась, однако, только часть спектра, но, как будет показано в разделе 5, именно она играет решающую роль в доказательстве принадлежности наблюдаемых спектров димеру воды.

## 5. Как удалось обнаружить димер

Рисунок 11 наглядно демонстрирует, что наблюдение спектра "тёплого" димера с помощью обычных микроволновых спектрометров (см., например, недавний обзор [105]) проблематично. Концентрация димеров и, следовательно, интенсивность принадлежащих им пиков в спектре водяного пара изменяются прямо пропорционально квадрату давления пара (см. раздел 2). При таких давлениях, когда интенсивность пиков оказывается достаточной для обнаружения, их ширина становится слишком большой для того, чтобы пики можно было уверенно выделить на фоне базовой линии<sup>2</sup> спектрометра.

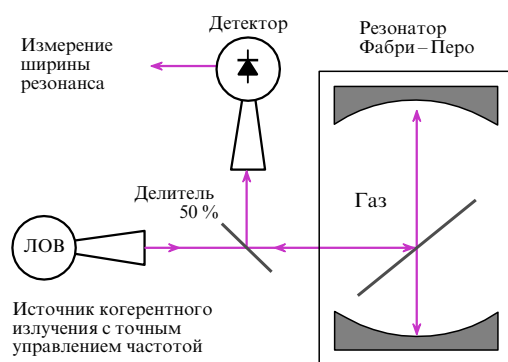
Единственной в настоящее время возможностью детектирования характерной последовательности вращательных димерных пиков является, по нашему мнению, использование резонаторных спектрометров, в которых поглощение излучения регистрируется по изменению добротности резонатора, заполняемого исследуемым газом [10, 106–108]. Такой метод измерений позволяет в значительной степени избавиться от проблем, связанных с отделением сигнала поглощения от базовой линии, и исследовать спектры молекул, включая спектры континуального поглощения, при давлениях до атмосферного и выше.

<sup>2</sup> Базовая линия, или аппаратная функция спектрометра, — это зависимость его выходного сигнала от частоты без исследуемого вещества. От этой линии отсчитывается поглощение в веществе.

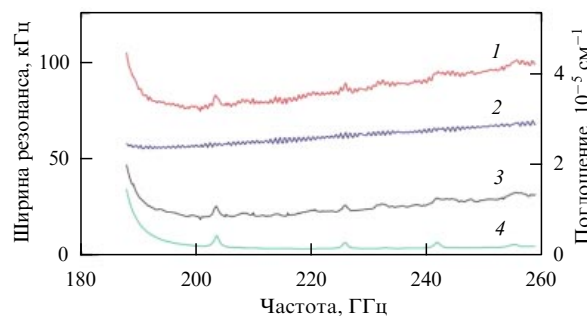
Разработанный нашим коллективом спектрометр такого типа [108–112] даёт возможность регистрировать спектры атмосферных газов в рекордно широком для инструментов своего класса непрерывно перекрываемом частотном диапазоне от 37 до 500 ГГц. В спектрометре впервые было применено быстрое цифровое сканирование частоты излучения в режиме автоматической фазовой стабилизации по высокостабильному опорному сигналу [113]. Отсутствие фазовых скачков при переключениях частоты позволило регистрировать сигнал отклика резонатора за время, меньшее характерных периодов электрических и механических помех. Благодаря этому была достигнута чувствительность к изменению коэффициента поглощения газа  $\sim 4 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ , что почти на порядок лучше, чем во всех известных аналогах. Спектрометр успешно применялся для исследования параметров основных диагностических атмосферных линий миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов волн [114–122] и континуума в смеси паров воды с азотом при атмосферном давлении [123]. Величина поглощения излучения исследуемым газом измеряется в спектрометре на известных частотах последовательных продольных мод открытого резонатора Фабри – Перо. Регистрация спектра при этом аналогична записи с пошаговым сканированием частоты излучения в обычных микроволновых спектрометрах. Величина шага по частоте равняется межмодовому интервалу, который определяется фиксированной длиной резонатора, и составляет около 200 МГц. Сравнение этой величины с характерной шириной вращательных димерных пиков (см. рис. 11) показывает, что такого сканирования частоты вполне достаточно для их обнаружения. Упрощённая блок-схема спектрометра и диаграмма, поясняющая метод измерения, приведены на рис. 12 и 13.

Для обнаружения димера резонатор спектрометра был размещён в барокамере, позволяющей проводить исследование газов при пониженных давлениях [112].

Первые же эксперименты оказались успешными (о факте обнаружения сообщалось в докладе [124], а детали опубликованы в статье [36] и электронном приложении к ней). На записях спектра водяного пара при давлении



**Рис. 12.** Упрощённая блок-схема резонаторного спектрометра. Резонатор возбуждается когерентным сканируемым по частоте излучением лампы обратной волны (ЛОВ). Отклик резонатора принимается детектором. Ширина резонансной кривой, однозначно связанная с потерями мощности излучения в резонаторе, определяется по цифровой записи отклика. В спектрометре происходит измерение ширины откликов, соответствующих последовательным продольным модам резонатора во всём диапазоне рабочих частот источника излучения (см. рис. 13).

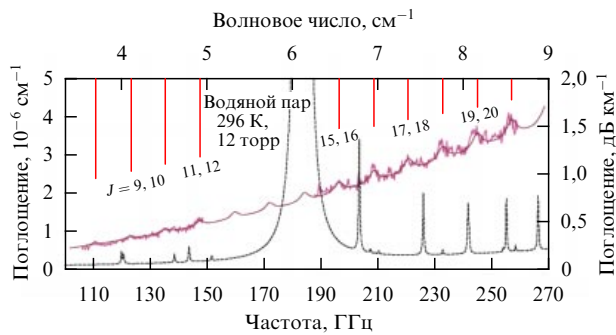


**Рис. 13.** Метод широкодиапазонного измерения спектра с помощью резонатора. 1 — результат измерения ширины резонанса на частотах собственных мод резонатора ( $\approx 300$  точек, соединённых линиями), заполненного исследуемым газом (водяной пар при температуре  $38^\circ\text{C}$  и давлении 27,2 торр). 2 — результат повторения измерений 1 в тех же условиях, но после глубокой откачки резонатора и заполнения его непоглощающим газом до такого давления, при котором резонансы оказываются на тех же частотах (базовая линия). 3 — изменение ширины резонанса ( $\Delta\nu$ ) при заполнении резонатора исследуемым газом (разность между измерениями 1 и 2), которое при условии малой оптической толщи связано с коэффициентом поглощения газа  $\alpha$  как  $\alpha = 2\pi\Delta\nu/c$ , где  $c$  — скорость света в газе. Таким образом, кривая 3 является спектром исследуемого газа. Для сравнения приведён спектр мономера воды 4, рассчитанный для условий эксперимента по параметрам линий из базы HITRAN [73].

около 12 мм рт. ст. и комнатной температуре в диапазоне частот 105–150 ГГц после вычитания вклада мономера отчётливо проявлялась последовательность из четырёх димерных пиков, предсказанных в работе [104]. Положения пиков в точности соответствовали частотам вращательных линий димера, хорошо известных из низкотемпературных пучковых экспериментов. Многочисленные дополнительные эксперименты показали, что серия характерных пиков наблюдается в спектре водяного пара при повторении экспериментов и после замены существенных элементов спектрометра другими и изменений в волноводном тракте спектрометра, но не наблюдается, если в тех же условиях эксперимента в резонатор спектрометра вместо паров воды запускался азот, который практически не поглощает излучение в этом диапазоне волн, или аргон. Интегральная интенсивность наблюдаемого спектра в пределах погрешности измерений согласовывалась с результатами расчётов спектра димера из первых принципов [50] и результатами измерения континуального поглощения излучения этого диапазона во влажном азоте [123]. Всё это впервые бесспорно подтвердило то, что димеры воды в связанном состоянии присутствуют в водяном паре при комнатной температуре в количестве, согласующемся со вторым вириальным коэффициентом водяного пара (см. уравнение (7)) [25, 30] и с результатами квантово-химических расчётов [31], и что, в соответствии с выводами предшествующих теоретических работ [23, 50, 125], именно димерами обусловлено континуальное поглощение миллиметровых волн водяным паром.

Таким образом, был сделан "ключевой шаг" [126] в направлении понимания истинной роли димеров в поглощении солнечного излучения и химических процессов в атмосфере.

Единственным явным отличием экспериментального спектра от модельного оказалось то, что ширина наблюдаемых пиков больше, чем рассчитанных. Причина



**Рис. 14.** Результаты наблюдения спектра димера в водяном паре в двух частотных диапазонах, 105–150 и 190–260 ГГц, при комнатной температуре и одинаковом парциальном давлении водяного пара (ломаная линия). Гладкой кривой показан результат аппроксимации экспериментальных спектров упрощённой модельной функцией (формула (16)). Пунктирная кривая демонстрирует спектр мономера воды, рассчитанный по параметрам линий из базы HITRAN [73] и вычтенный из наблюдаемого спектра. Вертикальными отрезками отмечено положение вращательных переходов серии  $J \rightarrow J+1$ ,  $K=0$ ,  $E_1$ -димера.

этого, по нашему мнению, заключается в большем неоднородном уширении реального спектра. Более узкие расчётные пики могли получиться из-за использования приближения симметричного волчка. Кроме того, возможен недоучёт ангармонизма малоизученных низкочастотных межмолекулярных колебаний и связанных с ним эффектов нежёсткости структуры димера. С одной стороны, большая ширина пиков затрудняла наблюдение и количественное исследование спектра, а с другой, указывала на то, что оптимальными для анализа являются записи спектра выше по частоте. При этом, как показывают расчёты, линии димера при тех же условиях должны быть интенсивнее, а большее неоднородное уширение позволяет предположить, что вращательные пики не начнут расщепляться на составляющие, как видно из вставки рис. 11, а будут по-прежнему образовывать квазиэквидистантную последовательность.

Последующая серия экспериментов по исследованию спектра водяного пара, проведённая в диапазоне частот 190–260 ГГц [127], выявила ещё шесть, как и предполагалось, более интенсивных вращательных пиков димера, являющихся продолжением наблюдавшейся ранее серии (рис. 14). Это подтвердило результаты предыдущей работы [36] и позволило продвинуться в количественном анализе спектра.

Сложность и густота спектра димера (см. рис. 14) приводят к тому, что обычные спектроскопические методы, основанные на анализе формы отдельной линии или полосы, оказываются неприменимыми для определения концентрации димеров из экспериментальных данных. Расчёт из первых принципов даёт лишь качественную картину спектра, которую нельзя использовать для обработки данных. Кроме того, необходимо учитывать, что в наблюдаемом спектре могут быть существенными вклады димеров в метастабильных состояниях и дальних крыльев линий мономеров. Поэтому для анализа экспериментальных данных нами была разработана упрощённая эмпирическая модель спектра димера, основанная на расчётах из первых принципов и экспериментальных данных. Построение модели основано на том, что вращательные пики в спектре стабильного димера, образованные переходами между уровнями с  $E$ -симметрией, могут быть аппроксимированы суммой лоренцевых контуров, а оставшуюся часть спектра, соответствующую в основном переходам между уровнями симметрии  $A$ - и  $B$ -типа, можно аппроксимировать квадратичным полиномом. В модели эмпирически учитывается зависимость ширины пиков от давления, а также общая зависимость интенсивности спектра от температуры и давления [128]:

$$\alpha(\nu, T, p) = \left[ 4,29 \times 10^{-11} \nu^2 \left( \frac{T_0}{T} \right)^{-3,8} + \sum_J \frac{I_J \gamma_J}{(\nu - \delta_J)^2 + \gamma_J^2} \right] \times \left( \frac{T_0}{T} \right)^{13,5} \left( \frac{p}{p_0} \right)^2, \quad (9)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения [ $\text{см}^{-1}$ ],  $\nu$  — частота [ГГц],  $p$  — давление водяного пара [торр],  $T_0 = 296$  К,  $p_0 = 13$  торр,  $\gamma_J$  — эффективная ширина пика,

$$\gamma_J = (0,108 J - 4,43 \times 10^{-5} J^3) + 0,03(p - 13) \text{ [ГГц]}, \quad (10)$$

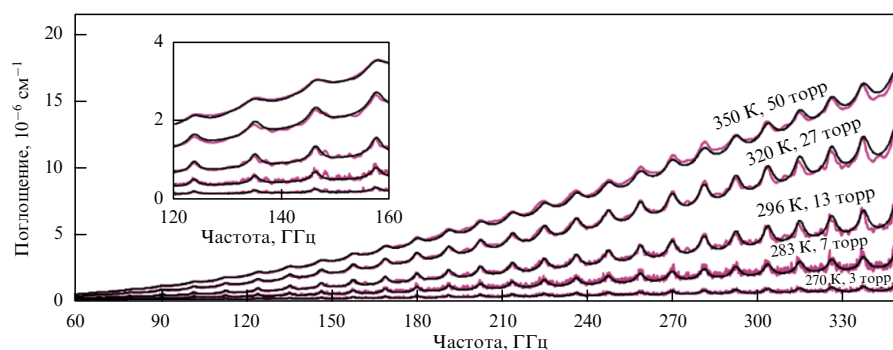
$\delta_J$  — центральная частота пика,

$$\delta_J = 11,239 (J + 1) + 8,68 \times 10^{-9} (J + 1)^5 \text{ [ГГц]}, \quad (11)$$

$I_J$  — интенсивность пика,

$$I_J = 6,3 \times 10^{-11} J^4 \exp(-0,0872 J) \text{ [см}^{-1} \text{ ГГц]}. \quad (12)$$

Такая модель хорошо согласуется с рассчитанными из первых принципов спектрами в диапазоне частот от 60 до 350 ГГц во всём диапазоне температур и давлений, типичных для земной атмосферы (рис. 15). Отметим, что



**Рис. 15.** Рассчитанные из первых принципов [50] спектры димера воды при различных температурах и давлениях водяного пара (жирные кривые) и результат их аппроксимации функцией (9) (тонкие кривые). Вставка демонстрирует те же спектры в увеличенном масштабе.



в интенсивность модельного спектра неявным образом входит константа равновесия связанных димеров ( $K_2^P$ ), величина которой может быть найдена из выражения [31]:

$$K_2(T) = 4,7856 \times 10^{-4} \times \exp\left(\frac{1851,09}{T} - 5,10485 \times 10^{-3} T\right) [\text{атм}^{-1}], \quad (13)$$

полученного на основе расчётов из первых принципов. Константа равновесия в свою очередь связана через зависимость от температуры с энергией диссоциации димера  $D_0$ :

$$K_2 \sim \exp \frac{D_0}{k_B T}. \quad (14)$$

Оба этих важных параметра могут быть определены из сопоставления модельного и экспериментального спектров.

Экспериментальные записи спектров димера воды (см. рис. 14) подтверждают, что положение вращательных пиков хорошо соответствует частотам переходов  $J \rightarrow J+1$ ,  $K=0$ ,  $E_1$ -типа, которые можно рассчитать как

$$\delta_J^{\text{exp}} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3, \quad (15)$$

где  $B = 6,161611(21)$  ГГц и  $D = 5,0079(91) \times 10^{-5}$  ГГц — эффективные вращательные постоянные димера, определённые из экспериментальных данных [79]. Частоты (15) следует подставить в модель (9) вместо частот (11) при её использовании для анализа экспериментальных спектров. Кроме того, для возможности оптимизации модели с целью лучшего описания экспериментальных спектров водяного пара в неё следует ввести дополнительно ещё три варьируемых параметра, учитывающих неопределённость значения константы равновесия, ширины вращательных пиков димера и вклада в наблюдаемое поглощение других компонент континуума, которое, согласно предыдущим исследованиям, в миллиметровом диапазоне волн можно аппроксимировать квадратичной по частоте функцией [10, 123, 129]. Таким образом, модель спектра водяного пара после вычитания вклада мономера должна иметь вид

$$M(\nu) = A_1 \alpha(\nu, T, P, \delta_J^{\text{exp}}, \gamma_J + A_2) + A_3 \nu^2, \quad (16)$$

где  $\alpha$  — функция (9).

Результат оптимизации модели (16) с целью наилучшего соответствия записям спектра водяного пара, полученным после вычитания вклада мономера<sup>3</sup>, при четырёх различных температурах и давлениях приведён на рис. 16.

Анализ варьируемых параметров, полученных в результате этой оптимизации, позволяет сделать несколько выводов:

<sup>3</sup> Резонансный спектр мономера воды рассчитывался как сумма контуров Ван-Флека–Вайскопфа с обрезанием крыльев линий на расстоянии  $25 \text{ см}^{-1}$  от центра для всех значимых линий в диапазоне до  $1100 \text{ ГГц}$  с учётом колебательных состояний пяти наиболее распространённых в естественных условиях изотопологов молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . В качестве параметров линий использовались наиболее точные экспериментальные значения [118, 122, 130–132] или расчётные данные из базы HITRAN [73].

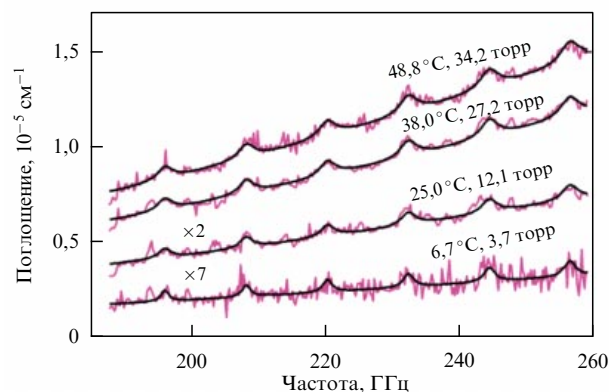


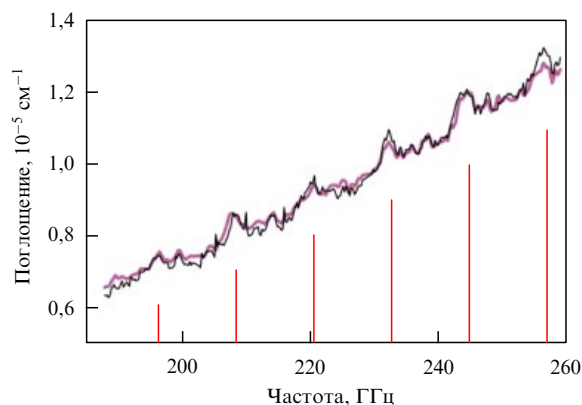
Рис. 16. Экспериментальные записи спектра водяного пара при различных условиях после вычитания вклада мономера (см. текст) и результат их аппроксимации функцией (16). Спектры, записанные при температуре 6,7 и 25 °С, показаны в семи- и двукратно увеличенном амплитудном масштабе соответственно.

а) температурная зависимость константы равновесия связанных димеров в водяном паре примерно такая же, как предсказывается из первопринципных расчётов [31] (см. рис. 2), но количество димеров в  $1,49(13)$  раз меньше, чем следует из формулы (13). Это отличие является ожидаемым, поскольку в работе [31] использовалось несколько завышенное значение,  $D_0 = 1234 \text{ см}^{-1}$ , по сравнению с экспериментально найденной величиной  $1105 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  [65]. Определение энергии диссоциации димера по экспериментальным данным (см. рис. 16) с использованием выражения (14) даёт значение  $1144 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ . Учитывая сложность объекта исследований, это можно считать очень хорошим согласием;

б) примерно половина наблюдаемого нерезонансного поглощения не может быть отнесена к стабильным димерам. Из предшествующих оценок [18, 22] следует, что вклад дальних крыльев линий мономера, как и вклад поглощения, связанного с дополнительным дипольным моментом, кратковременно возникающим в молекулах мономеров во время соударений, в рассматриваемом диапазоне частот пренебрежимо мал. Следовательно, источником наблюдаемого поглощения должны быть димеры, находящиеся в метастабильных состояниях. Их число может быть с достаточно высокой точностью оценено по найденной из эксперимента константе равновесия связанных димеров и суммарной константе равновесия димеров (см. выражения (7), (8)). Однако моделирование спектра таких димеров как удвоенного спектра мономера, линии которого уширены коротким временем жизни метастабильных состояний (как было предложено в работе [72] для анализа аналогичных данных в инфракрасном диапазоне), даёт в нашем случае почти на порядок меньшее поглощение по сравнению с наблюдаемым.

Для оценки величины среднего уширения линий густого димерного спектра давлением лучше всего подходит метод Пикета (Н.М. Pickett) [133], в котором спектр при высоком давлении сравнивается со свёрткой спектра этого же газа, записанного при низком давлении, с лоренцевым контуром, ширина которого варьируется. Средним параметром уширения линий является такое отношение ширины лоренцевого контура к разности давлений, соответствующих записям спектров, которое даёт наилучший результат сравнения. Применение





**Рис. 17.** Применение метода Пикета [133] для определения параметра уширения линий спектра димера давлением водяного пара. Жирной кривой показан результат пересчёта спектра при давлении 6,7 торр и температуре 3,5 °С (нижний спектр на рис. 15) к спектру при давлении 27,2 торр и температуре 38 °С (второй сверху на рис. 15), с помощью свёртки с лоренцевой кривой, соответствующей уширению спектра давлением, и учёта множителей, соответствующих отношению температур и давлений обоих спектров. Тонкой ломаной линией показан спектр при давлении 27,2 торр и температуре 38 °С. Вертикальными отрезками отмечены положения вращательных переходов серии  $J \rightarrow J + 1$ ,  $K = 0$ ,  $E_1$ -димера.

этого метода к экспериментальным спектрам димера воды демонстрируется на рис. 17. Хорошее согласие моделей-свёрток и реальных спектров придаёт уверенность в том, что большинство крупномасштабных неоднородностей в спектре являются объективными характеристиками спектральными особенностями, или "отпечатками пальцев", димеров, а не экспериментальным шумом. Усреднённый по всем парам имеющихся записей параметр уширения линий димера давлением водяного пара оказался равным  $13 \pm 5$  МГц торр<sup>-1</sup>. Это значение хорошо согласуется со средневзвешенным с учётом интенсивности линий параметром столкновительного самоуширения вращательного спектра мономера, составляющим 14,33 МГц торр<sup>-1</sup> [73].

## 6. Димеры воды в атмосфере

Наибольший интерес для атмосферных приложений представляют выводы, которые можно сделать, анализируя записи спектров с характерными димерными пиками не в чистом водяном паре, а при постепенном добавлении к нему воздуха. Это позволило бы однозначно ответить на вопрос о существовании связанных димеров в атмосфере, а также понять, насколько столкновительное формирование димеров в чистом водяном паре отличается от такового в воздухе [134]. При втором соударении, необходимом для образования стабильного димера, более вероятным партнёром в этом случае будет не полярная молекула воды с большим числом степеней свободы, а двухатомная неполярная молекула азота или парамагнитная молекула кислорода.

Основной сложностью анализа таких спектров с теоретической точки зрения является необходимость учёта разных типов поглощения излучения, возникающих в газовых смесях. Речь идёт о поглощении, появляющемся в результате столкновений различных молекул между собой. При разбавлении водяного пара воздухом коэффициент поглощения, соответствующий

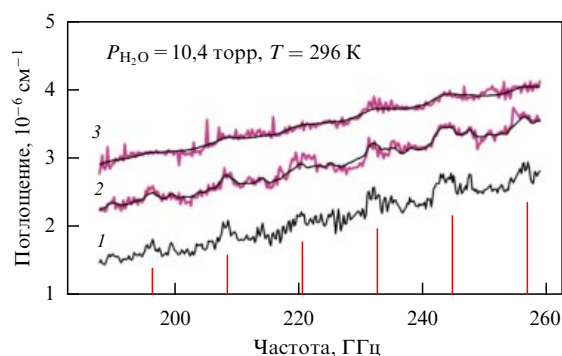
спектру двойных столкновительных взаимодействий, может быть записан как [135]

$$\alpha_{\text{int}} = C_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 + C_{\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2} P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{N}_2} + \\ + C_{\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2} P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{O}_2} + C_{\text{N}_2-\text{N}_2} P_{\text{N}_2}^2 + C_{\text{O}_2-\text{O}_2} P_{\text{O}_2}^2, \quad (17)$$

где нижними индексами в правой части обозначены молекулы и молекулярные пары,  $P$  — парциальные давления соответствующих газов,  $C$  — нормированные спектры взаимодействия молекул, включающие в себя все компоненты бимолекулярного поглощения (поглощение свободных пар молекул, связанное с наведённым соударениями дипольным моментом, и димерное поглощение, включающее в себя связанные и метастабильные состояния). В рассматриваемом выше случае чистого водяного пара в правой части (17) остаётся только первое слагаемое. Предшествующие теоретические и экспериментальные исследования спектров взаимодействия [10, 108, 123, 136, 137] позволяют достаточно хорошо количественно моделировать это поглощение, используя его приближение гладкой квадратичной зависимостью от частоты в миллиметровом диапазоне волн. Однако детальный вид спектров взаимодействия неизвестен. Значительная часть этих спектров может быть обусловлена спектрами соответствующих димеров [138, 139], которые обладают характерными спектральными особенностями.

С экспериментальной точки зрения получение и анализ таких спектров более всего затруднён процессами адсорбции и десорбции молекул воды на элементах спектрометра. Для достижения стабильного давления при постоянной температуре в камере после её заполнения водяным паром требуется очень большое время (в нашем спектрометре — около 10 ч). Парциальное давление водяного пара соответствует при этом общему давлению, измеряемому датчиком. Однако при добавлении в камеру любого другого газа равновесие адсорбции и десорбции снова нарушается. Новое установившееся равновесное значение общего давления в камере по-прежнему можно измерить датчиком, но парциальное давление водяного пара становится неизвестным. Единственным надёжным способом определить его является анализ интегральной интенсивности какой-либо известной линии паров воды, которая однозначно связана с числом поглощающих молекул. Такой анализ сам по себе является весьма непростой задачей (см., например, [115]). Другим, менее принципиальным, но не менее важным аспектом является необходимость поддержания стабильных условий не только исследуемого газа, но и стабильного функционирования всего комплекса аппаратуры на протяжении полного цикла измерений. Особенности конструкции спектрометра приводят к тому, что изменения температуры воздуха в лаборатории или температуры охлаждающей жидкости в источнике излучения могут изменить базовую линию спектрометра и проявиться в виде плавных вариаций амплитуды регистрируемого спектра.

Нами была проведена серия опытов, в результате которой, несмотря на осложняющие факторы, были получены три удовлетворительные записи спектра водяного пара с парциальным давлением около 11 торр в смеси с атмосферным воздухом при общем давлении в камере 72, 246 и 551 торр. Температура газовой смеси составляла около 296 К. На подготовку смеси и реги-



**Рис. 18.** Изменение спектра димера воды в водяном паре при комнатной температуре при разбавлении его воздухом. Записи 1–3 сделаны при парциальном давлении воздуха 0, 61 и 530 торр соответственно. Спектры 2 и 3 для наглядности сдвинуты по вертикали на 0,8 и 1,6 делений. Тонкими кривыми поверх спектров 2 и 3 показаны результаты свёртки спектра 1 с лоренцевым контуром (см. текст). Вертикальными отрезками отмечены положения вращательных переходов серии  $J \rightarrow J + 1$ ,  $K = 0$ ,  $E_1$ -димера.

страцию каждого спектра требовалось около одних суток, после чего установка полностью откачивалась до глубокого вакуума и подготавливалась к следующему опыту. Парциальное давление паров воды при записи спектра определялось по крылу интенсивной линии  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  с центром вблизи частоты 183 ГГц (см. рис. 13 и 14), попадающему в исследуемый частотный диапазон.

Поскольку целью этого эксперимента было лишь выявление присутствия связанных димеров воды в атмосферном воздухе, для анализа использовалась только наиболее информативная составляющая полученных спектров (рис. 18): из каждого спектра вычиталось, кроме вклада мономера, расчётное линейное по влажности и квадратичное по частоте поглощение. Кроме того, из спектров была вычтена эмпирически найденная медленно изменяющаяся с частотой компонента, учитывающая обсуждавшиеся выше вариации поглощения, не относящиеся к димерам воды. Условием определения этой составляющей было то, что характерный масштаб её частотных изменений должен значительно превышать ширину пиков димера воды.

Полученные спектры анализировались с помощью модельной функции, являющейся свёрткой экспериментального спектра димера воды при таком же парциальном давлении водяного пара, как и в смеси с воздухом, с лоренцевым контуром единичной площади. Варьируемыми параметрами являлись амплитудный множитель перед свёрткой, физическим смыслом которого является относительное количество димеров, ширина лоренцева контура, которая определяет средний параметр уширения линий димера воды давлением воздуха, и амплитуда квадратично изменяющейся с частотой составляющей поглощения.

При давлении смеси 540 торр димерные пики уширяются настолько, что их амплитуда становится меньше шумов эксперимента. Анализ спектров, записанных при давлении 72 и 246 торр, показал, что характерные димерные пики в спектре водяного пара при его разбавлении воздухом ожидаемым образом уширяются давлением воздуха (параметр уширения  $6 \pm 2$  МГц торр $^{-1}$ ), но их интегральная интенсивность практически не уменьшается (параметр относительного количества димеров воды в воздухе  $0,9 \pm 0,2$ ). Это позволяет сделать очень

важный для практических приложений вывод о том, что количество димеров воды в атмосфере при заданном парциальном давлении водяного пара примерно такое же, как и в чистом водяном паре.

Проведённый эксперимент фактически является первым прямым наблюдением димеров воды в атмосферном воздухе, дающим реальную основу предшествующим гипотезам о важной роли димеров в атмосферных процессах, включая радиационный баланс [140], атмосферную химию [141, 142], гомогенную конденсацию [143], подтверждающим то, что именно димерами воды обусловлена квадратичная по парциальному давлению воды часть экспериментально наблюдаемого атмосферного континуума в миллиметровом диапазоне волн [23]. Димеры, поглощающие миллиметровое излучение, будут также поглощать инфракрасное и видимое излучение. Поэтому наше исследование косвенно подтверждает выводы работы Пташника [72] о том, что димеры вносят заметный вклад в эту часть континуума и в инфракрасном диапазоне, по крайней мере в пределах полос фундаментальных колебаний мономера.

Результаты наблюдения спектра димера воды в атмосферном воздухе позволяют оценить возможность прямого наблюдения спектральных проявлений димера в атмосфере с помощью радиометров. Радиометр измеряет мощность потока излучения в направлении наблюдения, которая обычно выражается в яркостной температуре. Простейшая оценка вариаций яркостной температуры земной атмосферы, связанных с вращательными пиками спектра димера, сделана в работе [128]. Оказалось, что при наблюдении в зенит с помощью наземного радиометра в средних летних условиях разность температур, соответствующих частотам максимумов и минимумов квазипериодического спектра димера в коротковолновой части миллиметрового диапазона, должна составлять около одного градуса, что значительно больше чувствительности современных радиометров.

## 7. Заключение

Итак, в настоящем обзоре показано, каким образом были сделаны два шага фундаментальной важности: получен спектр димера в парах воды при комнатной температуре и совершён переход от наблюдения спектра димера в водяном паре к наблюдению его спектра в атмосферном воздухе. Первый шаг реализовал ожидаемое почти полвека наблюдение сложнейшего спектра важной составляющей атмосферы — димера воды — в равновесном состоянии в условиях, близких к атмосферным. Второй шаг показал возможность наблюдения спектра димера непосредственно в атмосферном воздухе, что является ключевым для экспериментального определения истинной роли димера воды в естественных атмосферных процессах — от поглощения излучения, атмосферной химии, гомогенной конденсации до баланса излучения и предсказания изменений климата Земли.

Наши экспериментальные результаты, представленные в этом обзоре, фактически являются демонстрацией открывшейся возможности проведения обширных количественных исследований спектра тёплого димера воды как в лабораторных, так и в полевых условиях.

Оптимизация экспериментальных методик и техническое усовершенствование лабораторной аппаратуры по-

могут расширить диапазон температур, частот и давлений, охватываемых исследованиями, и повысить достоверность получаемых данных. Развитие методов расчёта спектра димера из первых принципов [32] позволяет ожидать в перспективе высокоточного экспериментального определения констант равновесия (включая их температурную зависимость) димеров воды в смесях с основными атмосферными газами, спектроскопического определения энергии диссоциации димера, выделения вклада метастабильных состояний и многого другого.

В заключение отметим ещё один многократно упоминавшийся (см., например, [144]) аспект исследований димера: вода как вещество благодаря своим уникальным свойствам играет одну из ключевых ролей в развитии жизни на нашей планете. Водородная связь, объединяющая две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в димер, определяет свойства жидкой и твёрдой воды. Димер является простейшим объектом, в котором присутствует такая водородная связь, поэтому его исследование имеет первостепенное значение для полного научного описания на молекулярном уровне свойств воды во всех её фазах. Микроволновые низкотемпературные пучковые исследования малых водяных кластеров, содержащих всё больше молекул воды (см. [144, 145] и приведённые там ссылки), дают всё более точную информацию о жёсткой кристаллической решётке водяных кластеров вблизи состояния равновесия. Число мономеров в исследуемых кластерах доходит в настоящее время до 15 [146], но эти исследования не могут дать информации о динамике кластеров при атмосферных температурах. Таким образом, исследования спектров "тёплого" димера открывают возможность не только изучить его роль в естественных процессах, но и продвинуться в понимании свойств воды.

Авторы выражают благодарность А.Ф. Крупнову за постоянное внимание к работе, чтение рукописи и ценные замечания. Работа частично поддержана РФФИ, программой фундаментальных исследований ОФН РАН и Министерства образования и науки РФ (грант по постановлению Правительства РФ № 220, договор 11.G34.31.0029).

## Список литературы

- Kiehl J T, Trenberth K E *Bull. Amer. Meteor. Soc.* **78** 197 (1997)
- Trenberth K E, Fasullo J T, Kiehl J *Bull. Amer. Meteor. Soc.* **90** 311 (2009)
- Held I M, Soden B J *Annu. Rev. Energy Environ.* **25** 441 (2000)
- Elsasser W M *Astrophys. J.* **87** 497 (1938)
- Elsasser W M *Phys. Rev.* **53** 768 (1938)
- Van Vleck J H *Phys. Rev.* **71** 425 (1947)
- Жевакин С А, Наумов А П *Изв. вузов. Радиофизика* **6** 674 (1963)
- Roach W T, Goody R M *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **84** 319 (1958)
- Roberts R E, Selby J E A, Biberman L M *Appl. Opt.* **15** 2085 (1976)
- Liebe H J *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **5** (2) 207 (1984)
- Shine K P, Ptashnik I V, Rädcl G *Surv. Geophys.* **33** 535 (2012)
- Strong J J *Franklin Inst.* **232** 1 (1941)
- Cowling T G *Rep. Prog. Phys.* **9** 29 (1942)
- Polyansky O L et al. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **370** 2728 (2012)
- Fomin V V, Tvorogov S D *Appl. Opt.* **12** 584 (1973)
- Clough S A, Kneizys F X, Davies R W *Atmos. Res.* **23** 229 (1989)
- Rosenkranz P W *J. Chem. Phys.* **87** 163 (1987)
- Ma Q, Tipping R H, Leforestier C *J. Chem. Phys.* **128** 124313 (2008)
- Ngo N H et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **129** 89 (2013)
- Stogryn D E, Hirschfelder J O *J. Chem. Phys.* **31** 1531 (1959)
- Calo J M, Brown J H *J. Chem. Phys.* **61** 3931 (1974)
- Vigasin A A *Infrared Phys.* **32** 461 (1991)
- Викторова А А, Жевакин С А *ДАН СССР* **171** 1061 (1966); Viktorova A A, Zhevakin S A *Sov. Phys. Dokl.* **11** 1065 (1967)
- Leforestier C, Tipping R H, Ma Q *J. Chem. Phys.* **132** 164302 (2010)
- Третьяков М Ю, Серов Е А, Одинцова Т А *Изв. вузов. Радиофизика* **54** 778 (2011); Tretyakov M Yu, Serov E A, Odintsova T A *Radiophys. Quantum Electron.* **54** 700 (2012)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Механика* (М.: Наука, 1988); Landau L D, Lifshitz E M *Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1976)
- Hirschfelder J O, McClure F T, Weeks I F *J. Chem. Phys.* **10** 201 (1942)
- Hill T L *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications* (New York: McGraw-Hill, 1956); Хилл Т *Статистическая механика. Принципы и избранные приложения* (М.: ИЛ, 1960)
- NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- Harvey A H, Lemmon E W *J. Phys. Chem. Ref. Data* **33** 369 (2004)
- Scribano Y et al. *J. Phys. Chem. A* **110** 5411 (2006)
- Babin V, Leforestier C, Paesani F *J. Chem. Theory Comput.* **9** 5395 (2013)
- Curtiss L A, Frurip D J, Blander M J *J. Chem. Phys.* **71** 2703 (1979)
- Evans G T, Vaida V *J. Chem. Phys.* **113** 6652 (2000)
- Leforestier C *J. Chem. Phys.* **140** 074106 (2014)
- Tretyakov M Yu et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 093001 (2013)
- Ландсберг Г С *Изв. АН СССР. Сер. физ.* (3) 373 (1938)
- Penner S S, Varanasi P J *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **7** 687 (1967)
- Varanasi P, Chou S, Penner S S *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **8** 1537 (1968)
- Leforestier C, Szalewicz K, van der Avoird A *J. Chem. Phys.* **137** 014305 (2012)
- Кукин Л М и др. *Радиотехника и электроника* **20** 2017 (1975)
- Рядов В Я, Фурашов Н И *Изв. вузов. Радиофизика* **19** 1308 (1976); Ryadov V Ya, Furashov N I *Radiophys. Quantum Electron.* **19** 918 (1976)
- Llewellyn Jones D T, Knight R J, Gebbie H A *Nature* **274** 876 (1978)
- Saitoh S et al. *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **7** 6 795 (1986)
- Викторова А А, Жевакин С А *ДАН СССР* **194** 540 (1970); Viktorova A A, Zhevakin S A *Sov. Phys. Dokl.* **15** 852 (1971)
- Gebbie H A et al. *Nature* **221** 143 (1969)
- Harries J E, Burroughs W J, Gebbie H A *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **9** 799 (1969)
- Gimmestad G G et al. *Astrophys. J.* **218** 311 (1977)
- Викторова А А, Жевакин С А *Изв. вузов. Радиофизика* **18** 211 (1975); Viktorova A A, Zhevakin S A *Radiophys. Quantum Electron.* **18** 152 (1975)
- Scribano Y, Leforestier C *J. Chem. Phys.* **126** 234301 (2007)
- Стырикович М А и др. *ДАН СССР* **210** 321 (1973); Styrikovich M A et al. *Sov. Phys. Dokl.* **18** 327 (1973)
- Bondarenko G V, Gorbaty Yu E *Mol. Phys.* **74** 639 (1991)
- Tassaing T, Danten Y, Besnard M J *Mol. Liquids* **101** 149 (2002)
- Jin Y, Ikawa S *J. Chem. Phys.* **119** 23 12432 (2003)
- Vigasin A A, Jin Y, Ikawa S *Mol. Phys.* **106** 1155 (2008)
- Tassaing T et al. *J. Chem. Phys.* **133** 034103 (2010)
- Odintsova T A, Tretyakov M Yu *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **120** 134 (2013)
- Tso H C W, Geldart D J W, Chýlek P J *J. Chem. Phys.* **108** 5319 (1998)
- Daniel J S et al. *J. Geophys. Res.* **104** (D14) 16785 (1999)
- Pfeilsticker K et al. *Science* **300** 2078 (2003)
- Low G R, Kjaergaard H G *J. Chem. Phys.* **110** 9104 (1999)
- Kassi S et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 2460 (2005)
- Shillings A J L et al. *Atmos. Chem. Phys.* **11** 4273 (2011)
- Garden A L, Halonen L, Kjaergaard H G *Chem. Phys. Lett.* **513** 167 (2011)
- Rocher-Casterline B E et al. *J. Chem. Phys.* **134** 211101 (2011)
- Burch D E, Report AFGL-TR-85-0036 (Hanscom AFB, MA: Air Force Geophysics Laboratory, 1985)
- Ptashnik I V *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109** 831 (2008)
- Baranov Yu I, Lafferty W J *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112** 1304 (2011)
- Podobedov V B et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109** 458 (2008)
- Ptashnik I V et al. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **130** 2391 (2004)
- Schofield D P, Kjaergaard H G *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 3100 (2003)
- Ptashnik I V, Shine K P, Vigasin A A *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112** 1286 (2011)
- Rothman L S et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130** 4 (2013)
- Ptashnik I V et al. *J. Geophys. Res.* **116** D16305 (2011)

75. Mondelain D et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130** 381 (2013)
76. Workshop on "Molecular Complexes in our Atmosphere and Beyond" 20–23 April 2010, Brussels, Belgium, [http://www.solvayinstitutes.be/Activities/01\\_Archives/ATMOS/Complexes.html](http://www.solvayinstitutes.be/Activities/01_Archives/ATMOS/Complexes.html); *Mol. Phys.* **108** (17) (2010), Special Issue
77. Herman M, Saykally R J *Mol. Phys.* **108** 2153 (2010)
78. Dyke T R, Muentner J S *J. Chem. Phys.* **60** 2929 (1974)
79. Fraser G T, Suenram R D, Coudert L H *J. Chem. Phys.* **90** 6077 (1989)
80. Keutsch F N et al. *Mol. Phys.* **101** 3477 (2003)
81. Bentwood R M, Barnes A J, Orville-Thomas W J *J. Mol. Spectrosc.* **84** 391 (1980)
82. Bouteiller Y, Tremblay B, Perchard J P *Chem. Phys.* **386** 29 (2011)
83. Moudens A et al. *J. Chem. Phys.* **131** 204312 (2009)
84. Kuyanov-Prozument K, Choi M Y, Vilesov A F *J. Chem. Phys.* **132** 014304 (2010)
85. Tschumper G S et al. *J. Chem. Phys.* **116** 690 (2002)
86. Császár A G et al. *J. Chem. Phys.* **122** 214305 (2005)
87. Coudert L H, Hougen J T *J. Mol. Spectrosc.* **139** 259 (1990)
88. Pugliano N et al. *J. Chem. Phys.* **98** 6600 (1993)
89. Braly L B et al. *J. Chem. Phys.* **112** 10293 (2000)
90. Braly L B et al. *J. Chem. Phys.* **112** 10314 (2000)
91. Huang X et al. *J. Chem. Phys.* **128** 034312 (2008)
92. Kelly R E A, Tennyson J, Groenenboom G C *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **111** 1262 (2010)
93. Kjaergaard H G et al. *J. Phys. Chem. A* **112** 4324 (2008)
94. Fraser G T *Int. Rev. Phys. Chem.* **10** 189 (1991)
95. Reimers J R, Watts R O *Chem. Phys.* **85** 83 (1984)
96. Buck U, Huisken F *Chem. Rev.* **100** 3863 (2000)
97. Huang Z S, Miller R E *J. Chem. Phys.* **91** 6613 (1989)
98. Bouteiller Y, Perchard J P *Chem. Phys.* **305** 1 (2004)
99. Keutsch F N et al. *J. Chem. Phys.* **119** 8927 (2003)
100. Suhm M A *Science* **304** 823 (2004)
101. McKellar A R W, in *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere* (Eds C Camy-Peyret, A A Viganin) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2003) p. 223
102. Викторова А А *Изв. вузов. Радиофизика* **7** 3415 (1964)
103. Викторова А А *Изв. вузов. Радиофизика* **7** 3424 (1964)
104. Krupnov A F, Tretyakov M Yu, Leforestier C *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer* **110** 427 (2009)
105. Grabow J U, Caminati W, in *Frontiers of Molecular Spectroscopy* (Ed. J Laane) (Amsterdam: Elsevier, 2009) p. 383
106. Bauer A, Duterage B, Godon M *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **36** 307 (1986)
107. Meshkov A I, De Lucia F C *Rev. Sci. Instrum.* **76** 083103 (2005)
108. Krupnov A F et al. *J. Mol. Spectrosc.* **202** 107 (2000)
109. Tretyakov M Yu et al. *Rev. Sci. Instrum.* **80** 093106 (2009)
110. Паршин В В *Идр. Изв. вузов. Радиофизика* **52** 583 (2009); Parshin V V et al. *Radiophys. Quantum Electron.* **52** 525 (2009)
111. Parshin V V et al. *IEEE Sensors J.* **13** (1) 18 (2013)
112. Паршин В В *Идр. Изв. вузов. Радиофизика* **56** 614 (2013); Parshin V V et al. *Radiophys. Quantum Electron.* **56** 554 (2014)
113. Krupnov A F et al. *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **20** 1731 (1999)
114. Tretyakov M Yu et al. *J. Mol. Spectrosc.* **208** 110 (2001)
115. Tretyakov M Yu et al. *J. Mol. Spectrosc.* **218** 239 (2003)
116. Tretyakov M Yu et al. *J. Mol. Spectrosc.* **223** 31 (2004)
117. Tretyakov M Yu et al. *J. Mol. Spectrosc.* **231** 1 (2005)
118. Koshelev M A et al. *J. Mol. Spectrosc.* **241** 101 (2007)
119. Tretyakov M Yu et al. *J. Mol. Spectrosc.* **241** 109 (2007)
120. Makarov D S et al. *J. Mol. Spectrosc.* **252** 242 (2008)
121. Makarov D S, Tretyakov M Yu, Rosenkranz P W *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112** 1420 (2011)
122. Tretyakov M Yu et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **114** 109 (2013)
123. Koshelev M A et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112** 2704 (2011)
124. Tretyakov M Yu et al., in *The XVII Symp. on High Resolution Molecular Spectroscopy, July 2–7, 2012, Zelenogorsk, St. Petersburg, Region, Russia* Abstracts of Reports, p. 64; <http://symp.iao.ru/en/hrms/17/index/>
125. Вигасин А А, Членова Г В *Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана* **19** 703 (1983)
126. Saykally R J *Physica* **6** 22 (2013)
127. Tretyakov M Yu et al., in *The 23rd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, August 25–30, 2013, Budapest, Hungary*, Book of Abstracts, p. 189, report H30; <http://lmsd.chem.elte.hu/hrms/>
128. Odintsova T A et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **140** 75 (2014)
129. Kuhn T et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **74** 545 (2002)
130. Golubiatnikov G Yu *J. Mol. Spectrosc.* **230** 196 (2005)
131. Golubiatnikov G Yu, Koshelev M A, Krupnov A F *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109** 1828 (2008)
132. Koshelev M A *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112** 550 (2011)
133. Pickett H M *Appl. Opt.* **19** 2745 (1980)
134. Zuckerwar A J *J. Acoust. Soc. Am.* **76** 178 (1984)
135. Liebe H J, Layton D H, NTIA Technical Report TR-87-224 (1987)
136. Meshkov A I, De Lucia F C *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **108** 256 (2007)
137. Boisssoles J et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **82** 505 (2003)
138. Viganin A A *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **64** 25 (2000)
139. Baranov Yu I et al. *Phil. Trans. R. Soc. A* **370** 2691 (2012)
140. Chýlek P, Geldart D J *Geophys. Res. Lett.* **24** 2015 (1997)
141. Morokuma K, Muguruma C *J. Am. Chem. Soc.* **116** 10316 (1994)
142. Li G et al. *J. Phys. Chem. A* **117** 11979 (2013)
143. Schenter G K, Kathmann S M, Garrett B C *Phys. Rev. Lett.* **82** 3484 (1999)
144. Keutsch F N, Saykally R J *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98** 10533 (2001)
145. Pérez C et al. *Chem. Phys. Lett.* **571** 1 (2013)
146. Pate B H, in *The 23rd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, August 25–30, 2013, Budapest, Hungary*, p. 312; <http://lmsd.chem.elte.hu/hrms/invspk.html>

## Water dimer and the atmospheric continuum

M.Yu. Tretyakov, M.A. Koshelev, E.A. Serov, V.V. Parshin, T.A. Odintsova, G.M. Bubnov

Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Ul'yanova 46, 603950 Nizhny Novgorod, Russian Federation

Tel. + 7 (831) 416 48 66. Fax + 7 (831) 436 37 92

E-mail: trt@appl.sci-nnov.ru, koma@appl.sci-nnov.ru, serov@appl.sci-nnov.ru, parsh@appl.sci-nnov.ru,  
odintsova@appl.sci-nnov.ru, bubnov@appl.sci-nnov.ru

The physical origin of the water-related atmospheric continuum absorption is examined. Existence of double water molecules (dimers) in equilibrium water vapor at room temperature is proved by direct spectroscopic experiment supported by ab initio calculations. It is demonstrated that diluting water vapor by air does not essentially reduce the dimer abundance. Numerous earlier studies have predicted the presence of water dimers in the atmosphere and their influence on chemical reactions, homogeneous condensation and the Earth's radiation balance. Our results provide experimental proof of the presence of dimers in the atmosphere, thus enabling a detailed study of their role in natural processes. Prospects for future research are discussed.

PACS numbers: **33.20**, –t, **36.40**.Mr, **51.70**, +f, **82.30**.Rs, **92.60**.Jq, **92.60**.Ta

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201411c.1199

Bibliography — 146 references

Received 21 February 2014, revised 11 April 2014

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **184** (11) 1199–1215 (2014)

*Physics – Uspekhi* **57** (11) (2014)