

УДК 539.194

МОДЕЛЬ СПЕКТРА ДИМЕРА ВОДЫ В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ НА ОСНОВЕ РАСЧЕТОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

© 2014 г. Т.А. Одинцова,¹ М.Ю. Третьяков,¹ А.Ф. Крупнов,¹ С. Leforestier²

¹ Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород

² Institut Charles Gerhardt CNRS-5253, Université Montpellier 2, 34095 Montpellier, France

odintsova@appl.sci-nnov.ru

Поступила в редакцию 25.09.2013

Построена упрощенная модель спектра димера в миллиметровом диапазоне длин волн в атмосферных условиях на основе наиболее точных на сегодняшний день расчетов из первых принципов (*ab initio*) и экспериментальных наблюдений спектра. Показано соответствие модели *ab initio* и экспериментальным спектрам. Продемонстрирована возможность непосредственного наблюдения спектра димера в атмосфере Земли с помощью современных радиометров.

Ключевые слова: димер воды, миллиметровые волны, атмосферное поглощение.

Введение

Димер воды (H_2O)₂ влияет на радиационный баланс Земли и климат [1–4], гомогенную конденсацию влаги в воздухе [5] и атмосферную химию [6]. Многократные попытки прямого экспериментального обнаружения димера воды в равновесных условиях в атмосфере или в лаборатории не давали положительного результата в течение многих десятилетий вплоть до 2013 года, когда в работе [7] были опубликованы бесспорные результаты наблюдения спектра димера в водяном паре при комнатной температуре. Последовательность из 4 пиков, соответствующая суперпозиции вращательных линий димера, была зарегистрирована в диапазоне 100–150 ГГц [7] и ее продолжение из 6 пиков – в диапазоне 190–260 ГГц [8].

Из-за значительной нежесткости молекулы димера ее спектр настолько густой и сложный, что обычные спектроскопические методы, основанные на анализе формы отдельной линии или полосы, неприменимы для определения концентрации димеров из экспериментальных данных. Наиболее точный на сегодня *ab initio* расчет спектра димера [9] дает лишь качественную картину и не может использоваться для обработки данных по двум причинам: 1) недостаточная точность расчета частот; 2) в расчетах используется приближение симметричного волчка, что приводит к отклонению от реального спектра. Кроме того, спектр связанных димеров трудно отделить от других компо-

нент бимолекулярного поглощения [10] и дальних крыльев линий мономера.

Основной целью данной работы является построение модели на основе *ab initio* расчета, которая позволит обрабатывать экспериментальные записи спектров в широком диапазоне температур и давлений, соответствующих условиям земной атмосферы.

Моделирование расчетных спектров

Метод расчета спектра высокого разрешения димера воды в интервале температур 250–330 К во всем диапазоне энергий вплоть до его диссоциации опубликован в работе [9]. Расчет выполняется в приближении симметричного волчка. При этом учитываются все возможные переходы между всеми колебательно-вращательно-инверсионными состояниями димера вплоть до его первого порога диссоциации. Спектр димера можно разделить на две компоненты, относящиеся к: 1) переходам между уровнями с *A*- и *B*-типами симметрии, имеющим нерегулярную картину спектра (далее *A + B*-спектр) и 2) переходам между уровнями с *E*₁-симметрией (далее *E*-спектр), включающим переходы $J + 1 \leftarrow J, K$, каждая *K*-серия которых выглядит как пектр двухатомной молекулы. В диапазоне давлений, соответствующем парциальным давлениям водяного пара в атмосфере, первая группа переходов формирует квазиконтинуальное поглощение, а вторая группа переходов образует четкую квазипериодическую последовательность разрешенных спектральных особенностей. Эта по-

следовательность пиков является характерным спектральным признаком димера воды.

На рис. 1 представлены типичные *ab initio* спектры димера, рассчитанные отдельно для $A+B$ и E -компонент при разных температурах и давлениях, которые использовались для построения модели. Коэффициент уширения давлением отдельной линии димера согласно оценке, сделанной в работе [11], принимался равным 30 МГц/Торр.

Моделирование спектра димера осуществлялось лишь в диапазоне частот 60–350 ГГц, в котором характерные димерные пики отчетливо выделяются на фоне квазиконтинуального поглощения.

Для каждой температуры $A+B$ -спектр можно аппроксимировать полиномом вида

$$\alpha_{AB}(\nu) = C_{AB}\nu^2, \quad (1)$$

где ν – частота, а C_{AB} – постоянная. Модель E -спектра кроме такого же полинома содержит профили Лоренца, которые хорошо описывают пики:

$$\alpha_E(\nu) = C_E\nu^2 + \sum_J \frac{I_J\gamma_J}{(\nu - \delta_J)^2 + \gamma_J^2}, \quad (2)$$

где C_E – постоянная, I_J , γ_J и δ_J – соответственно амплитуда, ширина и центральная частота пика, соответствующего $J+1 \leftarrow J$ вращательным переходам димера.

Параметры отдельных профилей Лоренца в диапазоне до 350 ГГц определялись из *ab initio* спектра E -типа, рассчитанного для температуры 296 К и давления воды 13 Торр. Полученные значения амплитуд пиков (I_J в $\text{см}^{-1} \cdot \text{ГГц}$) и их частот (δ_J в ГГц) аппроксимировались эмпирическими функциями

$$I_J = 1.98 \cdot 10^{-10} J^4 \exp(-0.0872J) \quad (3)$$

и

$$\delta_J = 11.239(J+1) + 8.68 \cdot 10^{-9}(J+1)^5. \quad (4)$$

Предполагалось, что ширина пиков имеет две составляющие: 1) неоднородную, которая определяется распределением отдельных линий и поэтому постоянна, и 2) изменяемую с давлением однородную, определяемую уширением спектра давлением. В результате для ширины пиков (γ_J в ГГц) было получено следующее выражение:

$$\gamma_J = (0.108J - 4.43 \cdot 10^{-5} J^3) + 0.03(P - 13), \quad (5)$$

где P – полное давление паров воды в Торр. Параметр квазиконтинуального поглощения для этого спектра составил $C_E = 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ГГц}^{-2}$.

Пересчет модели поглощения на другие давления и температуры возможен с помощью эмпирической зависимости $(P/P_0)^2$, следующей из бимолекулярной природы димерного поглощения, и простейшей степенной температурной зависимости вида $(T/T_0)^x$. Наилучшее согласие модели поглощения с расчетом получено при помощи следующей функции:

$$\alpha(\nu, T, P) = \left[4.29 \cdot 10^{-11} \nu^2 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{-3.8} + \sum_J \frac{I_J\gamma_J}{(\nu - \delta_J)^2 + \gamma_J^2} \right] \times \left(\frac{T_0}{T} \right)^{13.5} \left(\frac{P}{P_0} \right)^2. \quad (6)$$

Согласие модели с *ab initio* спектром димера воды для полного поглощения, рассчитанного при разных давлениях и температурах, показано на рис. 2.

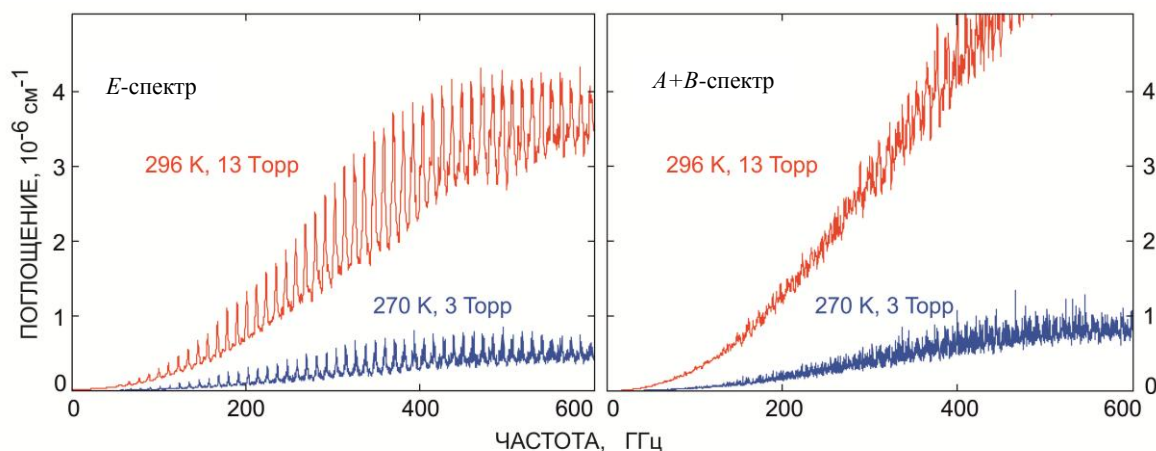


Рис. 1. *Ab initio* спектры димера воды, соответствующие переходам E -типа (слева), и $A+B$ -типа (справа) для двух разных условий, рассчитанные в предположении, что коэффициент уширения давлением составляет 30 МГц/Торр

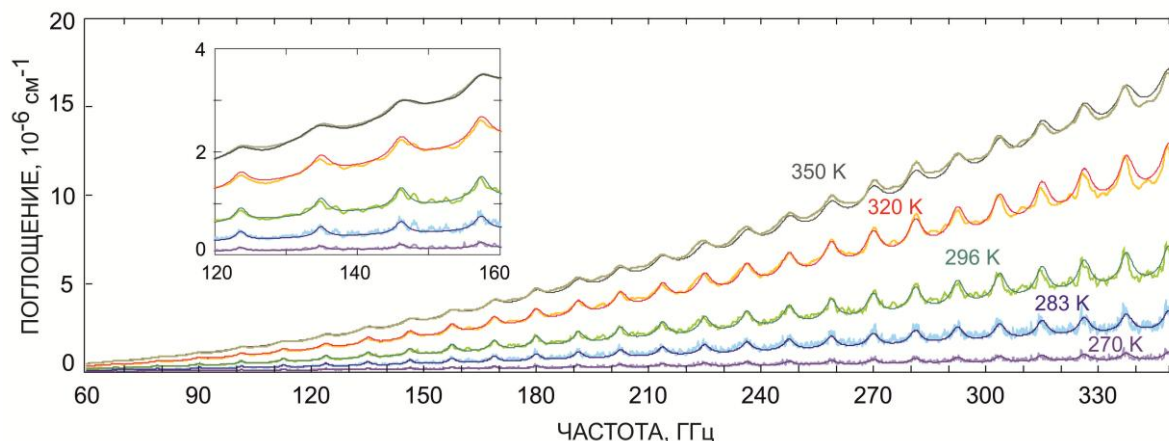


Рис. 2. Микроволновые спектры димера воды, рассчитанные для разных температур (указаны на рисунке) и давлений (снизу вверх: 3, 7, 13, 27, 50 Торр) водяного пара (толстая линия), и модель спектров, полученная с помощью выражения (6) (тонкая линия). На вставке представлены те же спектры в увеличенном масштабе в диапазоне 2-мм окна прозрачности атмосферы

Модель для обработки экспериментальных данных

Прямое наблюдение спектра димера воды в водяном паре при комнатной температуре [7] показало, что по крайней мере до 150 ГГц положение пиков соответствует частотам переходов $J \rightarrow J+1$, $K=0$, E_1 -типа, которые можно считать как

$$\delta_J^{\text{exp}} = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3, \quad (7)$$

где $B = 6.161611(21)$ ГГц и $D = 5.0079(91) \cdot 10^{-5}$ ГГц [12]. Эти частоты следует использовать в модели вместо полученных из (4). Кроме того, для обработки экспериментальных спектров водяного пара, полученных при давлении P_{exp} и температуре T_{exp} , к модели следует добавить еще 3 варьируемых параметра. Первый параметр (множитель A_1) вводится из-за неопределенности значения константы равновесия (K_p), которая определяет число поглощающих молекул и, следовательно, амплитуду спектра в (6). Модель включает константу, значение которой в атм^{-1} может быть получено с помощью эмпирического выражения [13]

$$K_p(T) = 4.7856 \cdot 10^{-4} \times \exp\left(\frac{1851.09}{T} - 5.10485 \cdot 10^{-3} T\right). \quad (8)$$

Таким образом, A_1 определяет относительное значение константы димеризации. Второй параметр характеризует неопределенность ширины вращательных пиков димера. Обе величины, определяющие ширину пика, – неоднородное уширение и уширение давлением – неизвестны, поэтому выражение (5) следует дополнить варьируемым параметром (A_2). Третий параметр

учитывает неопределенность вклада в наблюдаемое поглощение за счет других компонент бимолекулярного поглощения [10], которое согласно предыдущим исследованиям в мм диапазоне можно аппроксимировать квадратичной по частоте функцией. Такая функция с варьируемой амплитудой A_3 должна быть добавлена в модель, которая будет иметь вид

$$M(\nu) = A_1 \times \alpha(\nu, T_{\text{exp}}, P_{\text{exp}}, \delta_J^{\text{exp}}, \gamma_J + A_2) + A_3 \nu^2, \quad (9)$$

где α – функция из (6).

Рисунок 3 демонстрирует, что модель (9) хорошо соответствует экспериментальным спектрам, записанным в диапазонах 110–150 ГГц и 190–260 ГГц [7, 8] с помощью резонаторного спектрометра [14] при комнатной температуре и практически одинаковых давлениях водяного пара. Вклад мономера в полное поглощение учитывался как сумма профилей Ван Флека–Вайскопфа всех значимых линий с центральными частотами до 1 ТГц с параметрами из базы данных HITRAN [15].

Анализ экспериментальных записей при разных давлениях и температурах с использованием модели позволит отделить вклад связанных димеров от остального поглощения и уточнить значения константы равновесия и энергии диссоциации димера.

Прогнозирование атмосферных наблюдений

Предварительные эксперименты с водяным паром и воздухом показали, что константа равновесия димера воды в воздухе практически не отличается от константы в чистом водяном паре [8], поэтому наблюдение вариаций поглощения,

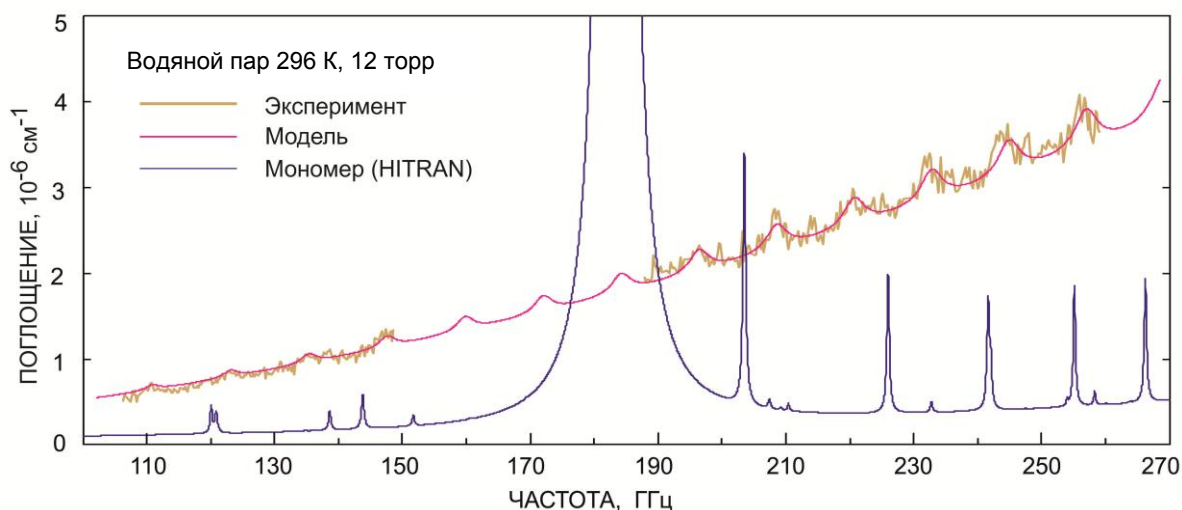


Рис. 3. Соответствие модели (9) (красная линия) и экспериментальных спектров водяного пара после вычета вклада мономера (желтая линия). Расчетный спектр мономера показан синей линией. Варьируемые параметры модели: $A_1=0.7$, $A_2=0.4$ ГГц, $A_3=2.7 \cdot 10^{-7}$ $\text{см}^{-1}/\text{ГГц}^2$

относящихся к димерным пикам, может осуществляться с помощью радиометров. Излучение атмосферы, принимаемое наземным радиометром и измеряемое в яркостной температуре, рассчитывается с учетом стандартных распределений $P(h)$ и $T(h)$, где h – высота над поверхностью Земли из соотношения [16]

$$T(\nu) = \int_0^H T(x) \alpha_{total}(\nu, P(x), T(x)) \times \exp\left(-\int_0^x \frac{\alpha_{total}(\nu, P(h), T(h))}{\cos(\theta)} dh\right) dx, \quad (10)$$

где α_{total} – коэффициент поглощения в атмосфере, θ – угол наблюдения, H – толщина атмосферы.

Полное излучение можно представить как сумму компонент, относящихся: 1) к линиям атмосферных газов, 2) квадратичному по давлению воды континууму водяного пара, 3) линейному по давлению воды континууму водяного пара в смеси с воздухом и 4) «сухому» атмосферному континууму. Общую картину спектра яркостной температуры атмосферы можно рассчитать, используя, например, модель распространения МРМ [17, 18]. Известно, что в окнах прозрачности атмосферы доминирующим поглощением является континуальное, связанное с влажностью. Поэтому вариации спектра яркостной температуры, обусловленные поглощением связанного димера, можно оценить с помощью выражения (10), учитывая линейный континуум по МРМ и предполагая, что квадратичный континуум определяется выражением (6) с частотами пиков из (7) и с эксперимен-

тальными значениями параметров концентрации и ширины. Уширение димерных пиков давлением воздуха в ГГц можно оценить как

$$\gamma_{air} = 0.004(P_{total} - P_{water}), \quad (11)$$

которое нужно добавить в ширину профилей Лоренца, определяемую уравнением (5). Параметр уширения давлением 0.004 ГГц/Торр в (11) примерно соответствует уширению всех линий полярных атмосферных молекул [15]. Вариация поглощения оценивалась в 1.2-мм и 2-мм окнах прозрачности атмосферы, которые являются наиболее перспективными для детектирования димеров воды, для наблюдений в зенит, с учетом стандартных летних профилей давления и температуры [19]. Согласно такой оценке вариация поглощения составляет около 1 К в 1.2-мм окне и 0.5 К в 2-мм окне прозрачности. В обоих случаях вариация на несколько порядков больше предельной чувствительности современных радиометров (см., например, [20]).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, Министерства Образования и Науки Российской Федерации (соглашение № 8665), Президента России (грант № МК-3085.2014.5).

Список литературы

1. Chylek P., Geldart D.J. // *Geophys. Res. Lett.* 1997. V. 24. P. 2015–2018.
2. Vaida V. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 020901.
3. Devir A.D., Neumann M., Lipson S.G., Oppenheim U.P. // *Opt. Eng.* 1994. V. 33. P. 746 – 750.
4. Daniel J.S., Solomon S., Kjaergaard H.G., Schofield D.P. // *Geophys. Res. Lett.* 2004. V. 31. L06118.

5. Schenter G.K., Kathmann S.M., and Garrett B.C. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 3484–3487.
6. Vaida V., Kjaergaard H.G., Feierabend K.J. // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2003. V. 22. P. 203–219.
7. Tretyakov M.Yu., Serov E.A., Koshelev M.A., et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. P. 093001.
8. Tretyakov M.Yu., Koshelev M.A., Serov E.A., Parshin V.V. // *The 23-rd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Budapest, Hungary, 2013, Aug. 25–30. Report H30.*
9. Scribano Y., Leforestier C. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 234301.
10. Vigasin A.A. Bimolecular absorption in atmospheric gases // In: C. Camy-Peyret, A.A. Vigasin editors. *Weakly interacting molecular pairs: unconventional absorbers of radiation in the atmosphere.* Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 23–47.
11. Krupnov A.F., Tretyakov M.Yu., Leforestier C. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110. P. 427–434.
12. Fraser G.T., Suenram R.D., and Coudert L.H. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. No. 11. P. 6077–6085.
13. Scribano Y., Goldman N., Saykally R.J., Leforestier C. // *J. Phys. Chem.* 2006. V. A110. P. 5411–5419.
14. Tretyakov M.Yu., Krupnov A.F., Koshelev M.A., et al. // *Rev. Sci. Instrum.* 2009. V. 80. P. 093106.
15. Rothman L.S., Gordon I.E., Barikov Y., Barbe A., et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 4–50.
16. Краус Д.Д. *Радиоастрономия.* М.: Советское радио, 1972. 456 с.
17. Liebe H.J. // *Int. J. Infrared Mill. Waves.* 1989. V. 10. P. 631–650.
18. Makarov D.S., Tretyakov M.Yu., Rosenkranz P.W. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1420–1428.
19. U.S. Standard atmosphere. Washington: U.S. Government Printing Office, 1976. 241 p.
20. Vdovin V.F., Zinchenko I.I. // *Radophys. Quantum. Electron.* 2009. V. 52. No. 7. P. 461–471.

WATER DIMER SPECTRUM MODEL UNDER ATMOSPHERIC CONDITIONS BASED ON *AB INITIO* CALCULATIONS AND EXPERIMENTAL DATA

T.A. Odintsova, M.Yu. Tretyakov, A.F. Krupnov, C. Leforestier

A simple model of the water dimer millimeter-wave spectrum under natural atmospheric conditions has been developed on the basis of the most accurate to date *ab initio* calculations and experimental data. A correspondence between the *ab initio* model and the experimental spectra is shown. The possibility of dimer spectrum direct observations in the Earth's atmosphere using modern radiometers is demonstrated.

Keywords: water dimer, millimeter waves, atmospheric absorption.

References

1. Chylek P., Geldart D.J. // *Geophys. Res. Lett.* 1997. V. 24. P. 2015–2018.
2. Vaida V. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 020901.
3. Devir A.D., Neumann M., Lipson S.G., Oppenheim U.P. // *Opt. Eng.* 1994. V. 33. P. 746–750.
4. Daniel J.S., Solomon S., Kjaergaard H.G., Schofield D.P. // *Geophys. Res. Lett.* 2004. V. 31. L06118.
5. Schenter GK, Kathmann SM, and Garrett BC. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 3484–3487.
6. Vaida V., Kjaergaard H.G., Feierabend K.J. // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2003. V. 22. P. 203–219.
7. Tretyakov M.Yu., Serov E.A., Koshelev M.A. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. P. 093001.
8. Tretyakov M.Yu., Koshelev M.A., Serov E.A., Parshin V.V. // *The 23-rd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Budapest, Hungary, 2013, Aug. 25–30. Report H30.*
9. Scribano Y., Leforestier C. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 234301.
10. Vigasin A.A. Bimolecular absorption in atmospheric gases // In: C. Camy-Peyret, A.A. Vigasin editors. *Weakly interacting molecular pairs: unconventional absorbers of radiation in the atmosphere.* Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 23–47.
11. Krupnov A.F., Tretyakov M.Yu., Leforestier C. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110. P. 427–434.
12. Fraser G.T., Suenram R.D., and Coudert L.H. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. No. 11. P. 6077–6085.
13. Scribano Y., Goldman N., Saykally R.J., Leforestier C. // *J. Phys. Chem.* 2006. V. A110. P. 5411–5419.
14. Tretyakov M.Yu., Krupnov A.F., Koshelev M.A., et al. // *Rev. Sci. Instrum.* 2009. V. 80. P. 093106.
15. Rothman L.S., Gordon I.E., Barikov Y., Barbe A., et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 4–50.
16. Kraus D.D. *Radioastronomija.* М.: Sovetskoe radio, 1972. 456 с.
17. Liebe H.J. // *Int. J. Infrared Mill. Waves.* 1989. V. 10. P. 631–650.
18. Makarov D.S., Tretyakov M.Yu., Rosenkranz P.W. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1420–1428.
19. U.S. Standard atmosphere. Washington: U.S. Government Printing Office, 1976. 241 p.
20. Vdovin V.F., Zinchenko I.I. // *Radophys. Quantum. Electron.* 2009. V. 52. No. 7. P. 461–471.