

УДК 535.343.4

СТОЛКНОВИТЕЛЬНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И КОНТИНУАЛЬНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МИЛЛИМЕТРОВЫХ И СУБМИЛЛИМЕТРОВЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В ВОДЯНОМ ПАРЕ

М. Ю. Третьяков^{1,2} *, *А. А. Сысоев*², *Т. А. Одинцова*¹, *А. А. Кюберис*¹

¹ Институт прикладной физики РАН;

² Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

Работа посвящена оценке дополнительного поглощения электромагнитного излучения миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн, возникающего в водяном паре за счёт наведённого дипольного момента при столкновительном взаимодействии молекул. Поглощение моделируется на основе данных о дипольном моменте молекулы воды при больших плотностях, рассчитанном из первых принципов, и известной информации о спектре поглощения водяного пара. С помощью разработанной модели получено простое аналитическое выражение для коэффициента поглощения как функции температуры, давления и частоты. Сравнение результатов моделирования с известными экспериментальными данными позволяет сделать вывод о том, что в интервале давлений и температур, характерном для водяного пара в условиях земной атмосферы, поглощение такого типа пренебрежимо мало по сравнению с поглощением, возникающим за счёт объединения, или димеризации, молекул водяного пара.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших приложений современной спектроскопии является исследование поглощения электромагнитного излучения земной атмосферой [1]. В данной работе рассматривается основной поглотитель атмосферы — водяной пар [2]. Анализируется поглощение, относящееся к миллиметровому и субмиллиметровому диапазонам длин волн, которые традиционно используются для дистанционного зондирования атмосферы [3–7], т. к. её прозрачность в них зависит от погодных условий слабее, чем в инфракрасном и видимом диапазонах.

Поглощение излучения в газе можно рассматривать как состоящее из «резонансной части», складывающейся из линий, соответствующих разрешённым электро- или магнитодипольным переходам, и плавно меняющегося с частотой «пьедестала», называемого континуальным поглощением, или континуумом, который является результатом неупругого столкновительного взаимодействия молекул. Континуум определяется как остаток после «вычитания» резонансных линий из общего наблюдаемого поглощения.

Рассматривая столкновительное взаимодействие молекул в типичных для земной атмосферы условиях, можно ограничиться парным взаимодействием молекул, пренебрегая взаимодействиями более высокого порядка. В связи с этим принято говорить о континууме как о результате парного взаимодействия молекул. Выделяют вклады в континуум свободных молекулярных пар, метастабильных и связанных димеров [8–10]. Следует отметить, что дальние крылья резонансных линий тоже могут внести свой вклад в континуум, поскольку все известные в настоящее время аналитические формы линий, используемые для расчётов поглощения, выведены в рамках ударного приближения, в котором соударения считаются мгновенными, и для молекулы H_2O такая модель имеет смысл только в окрестности центральной частоты — примерно от -25 до $+25$ см^{-1} (± 750 ГГц) [11].

* trt@appl.sci-nnov.ru

Оценкам вкладов различных составляющих континуума в различных диапазонах давлений и температур посвящено множество экспериментальных и теоретических работ (см. [9, 10, 12–16, 17] и указанные там ссылки), по результатам которых можно судить о том, какие механизмы являются доминирующими в тех или иных условиях. Дискуссия о природе континуума тем не менее продолжается [18], поэтому независимые оценки вкладов различных механизмов остаются актуальными.

В данной работе анализируется поглощение, возникающее за счёт взаимодействия свободных пар молекул воды, которое приводит к кратковременному возникновению в каждой из молекул дополнительного дипольного момента, наведенного в результате столкновения¹. Коэффициент этого поглощения оценивается по изменению вращательного спектра поглощения при кратковременном увеличении дипольного момента молекул на величину

$$\Delta\mu(\rho, T) = \mu(\rho, T) - \mu_0. \quad (1)$$

Здесь $\mu_0 = 1,8546(6)$ Д — дипольный момент изолированной молекулы воды, экспериментально измеренный с помощью эффекта Штарка в работе [19], а $\mu(\rho, T)$ — средний дипольный момент одной молекулы с учётом других молекул как функция плотности ρ и температуры T . Его оценка проводится в разделе 1 на основании результатов расчётов из первых принципов, представленных в работе [20].

Поскольку в обычных условиях взаимодействие двух молекул воды при столкновении является очень кратковременным, то состояние молекулы с наведённым дипольным моментом имеет малое время жизни, что проявляется в большой ширине спектральных линий. Оценка времени взаимодействия приводится в разделе 2.

Вращательный спектр молекулы воды $Sp(\nu)$, определяющий поглощение миллиметровых и субмиллиметровых волн, хорошо известен и может быть смоделирован, например, по данным базы [21].

Поскольку интенсивность вращательного спектра прямо пропорциональна квадрату дипольного момента молекулы, то дополнительный коэффициент поглощения, связанный с наведённым дипольным моментом, α_{ind} , можно оценить с помощью формулы

$$\alpha_{\text{ind}} = \frac{\mu(\rho, T)^2 - \mu_0^2}{\mu_0^2} Sp(\nu). \quad (2)$$

При этом ширина всех линий спектра должна быть одинаковой и определяться средней продолжительностью соударений. Детали такого моделирования приведены в разделе 3.

В разделе 4 полученные нами теоретические результаты сравниваются с данными экспериментальных исследований континуального поглощения в водяном паре [22] и с результатами работ [12, 16].

В разделе 5 делается оценка изменения величины исследуемого эффекта при учёте димеризации молекул, поскольку последняя также имеет место при столкновительном взаимодействии.

В разделе 6 обосновывается правомерность подхода, использованного в данной работе.

¹ Наиболее полный анализ влияния столкновений молекул на спектр поглощения газа представлен в монографии [23], где механизм поглощения, возникающего за счёт наведённого в результате неупругого соударения двух молекул дипольного момента (называемый авторами «CIA» (collision-induced absorption), или по-русски «СИП» (столкновительно-индуцированное поглощение), рассматривается, в основном, как причина возникновения слабого поглощения неполярных газов. Однако исторически сложилось так, что разные группы спектроскопистов используют термин «CIA» для обозначения различных механизмов поглощения. Одни имеют в виду всё поглощение, вызванное межмолекулярным взаимодействием, другие придерживаются предыдущей концепции, но исключают вклад связанных димеров, третьи подразумевают только поглощение, связанное с наведёнными соударениями дипольным моментом (см. [24]). Поэтому, в целях сохранения однозначности, в данной работе термин «СИП» в отношении исследуемого поглощения не используется.

1. НАВЕДЁННЫЙ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ

Зависимость дипольного момента молекулы воды $\mu(\rho, T)$ от плотности и температуры получена на основе результатов расчётов из первых принципов, опубликованных в работе [20]. В вычислениях использовалась модель в виде куба из 64 молекул воды при периодических граничных условиях. Объём куба задавался таким, чтобы плотность ρ соответствовала одному из значений 1,00; 1,08; 1,25; 1,32; 1,43 и 1,61 г/см³. Расчёты молекулярной динамики выполнялись в приближении Борна—Оппенгеймера в рамках теории функционала плотности [25]. Авторы получили набор значений, характеризующих зависимость среднего дипольного момента молекулы воды от температуры в интервале от 300 до 700 К при всех рассматриваемых плотностях.

Заключение о возможности применить результаты исследования [20] в настоящей работе можно сделать по результатам анализа экстраполяции зависимости $\mu(\rho, T = \text{const})$, построенной по данным работы [20], на область более низких плотностей, в которой выполняется приближение парных соударений (рис. 1).

Прямая $\mu(\rho, T = \text{const})$, соответствующая наименьшему среднеквадратичному отклонению всех *ab initio* точек при температуре 700 К (которая выше критической температуры воды на 53 К), при экстраполяции к нулевой плотности даёт значение, совпадающее с дипольным моментом изолированной молекулы воды в пределах 2%. Это свидетельствует о том, что изменение дипольного момента молекул происходит преимущественно в результате парного взаимодействия. Данный вывод подтверждается анализом соотношения между коэффициентами вириального уравнения состояния водяного пара

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots, \quad (3)$$

где p , R , V_m — соответственно давление, универсальная газовая постоянная и молярный объём, $B(T)$ и $C(T)$ — второй и третий вириальные коэффициенты.

Отношение количества тройных неупругих столкновений молекул к парным в единицу времени может быть оценено по отношению третьего члена в правой части вириального уравнения (3) ко второму:

$$\delta(T, \rho) = \frac{C(T)\rho}{B(T)}. \quad (4)$$

Пользуясь параметризацией значений вириальных коэффициентов водяного пара из работы [26], можно показать, что при 700 К в интервале плотностей 1,00÷1,61 г/см³ величина $\delta(\rho)$ лежит в пределах 0,013÷0,022, т. е. парные соударения действительно доминируют.

Для температур ниже критической и больших плотностей такая оценка невозможна. Тем не менее и в этом случае зависимость дипольного момента от плотности при постоянной температуре T оказывается линейной в весьма значительном интервале плотностей. Из этого можно

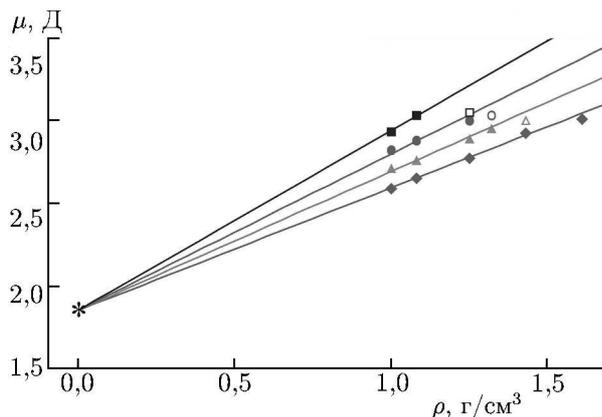


Рис. 1. Зависимости среднего дипольного момента молекулы воды от плотности при различных температурах. (Различными символами сверху вниз показаны данные *ab initio* расчёта [20] при 300, 373, 480 и 700 К). Закрашенные символы соответствуют параметрам, при которых изменение дипольного момента определяется преимущественно парными взаимодействиями молекул. Звёздочкой отмечено значение невозмущённого дипольного момента молекулы H₂O [19]. Прямыми линиями показаны линейные аппроксимации соответствующих *ab initio* данных

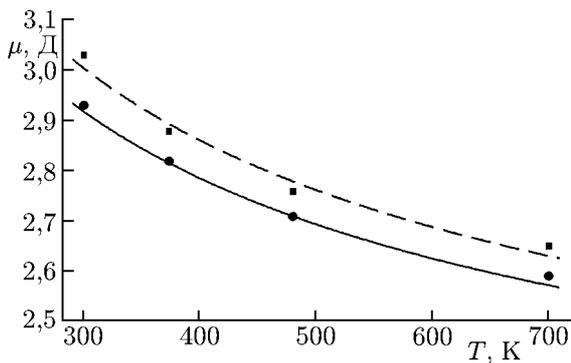


Рис. 2. Зависимость среднего дипольного момента молекулы воды от температуры T при плотностях 1,00 (сплошная кривая) и 1,08 г/см³ (пунктирная кривая). Точки соответствуют *ab initio* данным [20], линии — расчёту по формуле (5)

зависимостью вида $(T_0/T)^n$. Это дало следующее выражение для дипольного момента:

$$\mu(\rho, T)[\text{Д}] = \mu_0 + \Delta\mu = 1,8546 + 1,066\rho[\text{г/см}^3] (300/T[\text{К}])^{0,463}. \quad (5)$$

На рис. 2 показано согласие полученной зависимости с расчётными точками для двух низших из рассматриваемых в работе [20] значений плотностей (1 и 1,08 г/см³), при которых влияние на дипольный момент межмолекулярных столкновений более высокого порядка, чем двойные, наименьшее.

2. ВРЕМЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Продолжительность взаимодействия молекул при соударении обычно оценивается как время пролёта молекулой, двигающейся со средней относительной тепловой скоростью, некоторого характерного расстояния L , в пределах которого проявляется исследуемое взаимодействие. Очевидно, что оценка данного времени сильно зависит от того, какое именно взаимодействие рассматривается, и может составлять от 10^{-12} до 10^{-13} с (см., например, монографию [23] и приведённые там ссылки).

Длину свободного пробега λ можно оценить с помощью формулы

$$\lambda = n^{-1/3} = (M/\rho)^{1/3}, \quad (6)$$

где n и ρ — концентрация и плотность молекул соответственно, M — масса молекулы воды. В приближении жёстких шаров радиус сферы исключённого объёма σ находится как

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{3b_0}{2\pi N_A}}, \quad (7)$$

где b_0 — исключённый объём, оценку величины которого можно найти, например, в работе [27], N_A — число Авогадро. Из расчётов следует, что при плотностях, рассматриваемых в работе [20], длина свободного пробега по порядку величины совпадает с радиусом сферы исключённого объёма. Это означает, что длина пути, на котором происходит взаимодействие, приводящее к заметному изменению дипольного момента молекул, может быть оценена как характерный размер

заклучить, что на дипольный момент молекулы преимущественно влияют парные столкновения. Отметим, что для данной работы принципиально важны лишь наиболее сильные взаимодействия, соответствующие сближению молекул на большой относительной скорости с малым прицельным расстоянием и приводящие к заметному перераспределению зарядов в молекулах. Это взаимодействия, при которых вступают в действие короткодействующие отталкивающие силы.

Для получения аналитической зависимости дипольного момента молекулы от плотности тангенс угла наклона прямых $\mu(\rho, T = \text{const})$, наилучшим образом соответствующих расчётным точкам (показаны на рис. 1 закрашенными символами) аппроксимировался простейшей степенной

молекулы воды, что составляет величину порядка одного ангстрема. При этом длительность взаимодействия, рассчитанная по формуле

$$\tau = \frac{L}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\pi M}{8kT}} \quad (8)$$

(k — постоянная Больцмана) в диапазоне температур от 300 до 500 К изменяется в пределах от 0,09 до 0,12 пс.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА

Для моделирования частотной зависимости коэффициента поглощения исследуемого эффекта за основу был взят уширенный за счёт короткого времени взаимодействия вращательный спектр изолированной молекулы воды, для моделирования которого использовались частотные профили резонансных линий ван Флека—Вайскопфа (9)

$$\text{line}_{\text{VW}}(I, \nu_0, w, \nu) = I \frac{\nu^2}{\pi \nu_0^2} \left[\frac{w}{w^2 + (\nu_0 - \nu)^2} + \frac{w}{w^2 + (\nu_0 + \nu)^2} \right] \quad (9)$$

и полная форма Лоренца

$$\text{line}_{\text{FL}}(I, \nu_0, w, \nu) = I \frac{\nu}{\pi \nu_0} \left[\frac{w}{w^2 + (\nu_0 - \nu)^2} - \frac{w}{w^2 + (\nu_0 + \nu)^2} \right]. \quad (10)$$

Здесь I — интенсивность линии, ν_0 — частота центра линии, ν — частота,

$$w = \frac{1}{2\pi\tau}, \quad (11)$$

— ширина линии, определяемая длительностью взаимодействия τ (т. е. временем жизни наведённого дипольного момента).

Функция (9) хорошо подходит для моделирования линий с большой шириной в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах, поскольку изначально выводилась для широких атмосферных линий в условиях, когда ширина столкновительно уширенной линии становится сравнимой по величине с её центральной частотой [28]. В данной работе аналогом столкновительного уширения линий (непосредственно связанного со временем между соударениями) является уширение, вызванное коротким временем существования наведённого дипольного момента.

Столкновительная форма линии (10) также пригодна для рассматриваемой модели. В окрестности резонансной частоты функции (9) и (10) практически совпадают, а на частотах много больших частоты центра линии форма (10) даёт более правильную асимптотику, стремясь к нулю, а не к конечному пределу, как форма (9) из работы [28].

Выражение для формы линии ван Флека—Вайскопфа (9) базируется на том условии, что термодинамическое равновесие между молекулой и излучением наступает тотчас после каждого соударения (длительность соударения считается малой по сравнению с периодом колебаний электрического поля волны). Условие мгновенности соударений позволяет хорошо воспроизвести форму линии вблизи её центра, но должна приводить к отклонениям в области дальних крыльев, когда отстройка частоты становится сравнимой с величиной $1/(2\pi\tau)$. Поэтому, чтобы избежать «нефизичности» дальних крыльев линий, иногда вводят частоту отсечки ν_{cut} , а форму линии записывают в виде

$$F_{\text{VW}}^{\text{cut}}(\nu, \nu_0) = I \frac{\nu^2}{\pi \nu_0^2} [F^{\text{cut}}(\nu, \nu_0) + F^{\text{cut}}(\nu, -\nu_0)], \quad (12)$$

где

$$F^{\text{cut}}(\nu, \nu_0) = \begin{cases} \frac{w}{w^2 + (\nu_0 - \nu)^2} - \frac{w}{\nu_{\text{cut}}^2 + w^2}, & |\nu - \nu_0| \leq \nu_{\text{cut}}; \\ 0, & |\nu - \nu_0| \geq \nu_{\text{cut}}, \end{cases} \quad (13)$$

Последнее слагаемое в первой строке формулы (13) введено для выполнения условия неразрывности функции при $(\nu - \nu_0) = \nu_{\text{cut}}$. При $\nu_{\text{cut}} \rightarrow \infty$ контур (12) переходит в модель ван Флека—Вайскопфа (9). Величина отсечки $\nu_{\text{cut}} = 25 \text{ см}^{-1}$ (или 750 ГГц) часто используется при моделировании атмосферного поглощения.

Усечённая форма линии Лоренца по аналогии записывается в виде

$$F_{\text{FL}}^{\text{cut}}(\nu, \nu_0) = I \frac{\nu}{\pi \nu_0} [F^{\text{cut}}(\nu, \nu_0) - F^{\text{cut}}(\nu, -\nu_0)]. \quad (14)$$

Отметим, что такие «усечённые и осаженные» контуры линии не удовлетворяют условию интегральной нормировки (т. е. площади под контурами не равны единице), что приводит к некоторой недооценке резонансного поглощения, которая тем больше, чем шире линия. Это означает, что реальная зависимость коэффициента поглощения от частоты должна проходить между модельными спектрами, использующими полные ((9)–(10)) и усечённые ((12)–(14)) формы индивидуальных линий.

Анализируемое в данной работе добавочное поглощение появляется в результате парного взаимодействия. Поскольку в приближении идеального газа число молекулярных пар пропорционально квадрату давления, P^2 , то для общности анализа удобно пользоваться нормированным коэффициентом поглощения

$$\alpha'_{\text{ind}} = \frac{[\mu(\rho, T)]^2 - \mu_0^2}{\mu_0^2 P^2} Sp(\nu). \quad (15)$$

Выражение (15), с учётом формулы (1), можно представить в виде

$$\alpha'_{\text{ind}} = \frac{2\mu_0 \Delta\mu(\rho, T) + [\Delta\mu(\rho, T)]^2}{\mu_0^2 P^2} Sp(\nu). \quad (16)$$

В типичных для земной атмосферы условиях отношение $\Delta\mu(\rho, T)/(2\mu_0)$ составляет величину порядка 10^{-6} , что позволяет упростить формулу (16):

$$\alpha'_{\text{ind}} = \frac{2\mu_0 \Delta\mu(\rho, T)}{\mu_0^2 P^2} Sp(\nu). \quad (17)$$

Независимость выражения (17) от давления следует из того, что в приближении идеального газа, когда плотность ρ пропорциональна давлению P , определяемый выражением (1) наведённый дипольный момент $\Delta\mu(\rho, T)$ и входящая в интенсивность линий спектра концентрация молекул n прямо пропорциональны давлению.

Формула (17), в которую неявно входит полное число молекул газа, не означает, что каждое соударение приводит к заметному изменению дипольного момента соударяющихся молекул. Пропорциональность коэффициента поглощения (17) числу молекул следует из того, что в работе [20] рассчитывается средний на молекулу наведённый дипольный момент. Вращательный спектр молекулы воды $Sp(\nu)$, входящий в формулу (17), может быть с достаточной для решаемой задачи точностью представлен как сумма всех известных линий основного изотополога H_2^{16}O в интервале частот $0 \div 750 \text{ см}^{-1}$ (именно в этот интервал частот попадают все линии, дающие значимый вклад во вращательный спектр) в соответствии с данными спектроскопической базы [21].

Результаты расчётов исследуемого коэффициента поглощения (17) с использованием полных ((9), (10)) и усечённых ((12)–(14)) форм линии представлены на рис. 3.

Как и ожидалось, использование усечённых форм линии даёт значительно меньший коэффициент поглощения по сравнению с полными формами, но качественно не меняет общий вид частотной зависимости. Завышенный коэффициент поглощения, получаемый в области высоких частот при использовании полной формы линии ван Флека–Вайскопфа (9), по сравнению со случаем использования полной лоренцевой формы, является известной особенностью формы линии (9), обусловленной сделанными при её получении предположениями [28]. Настолько же известным является тот факт, что на низких частотах форма ван Флека–Вайскопфа лучше соответствует наблюдаемым спектрам, чем форма Лоренца.

В области частот от 0 до 10 см^{-1} рассматриваемое поглощение для удобства количественного сравнения целесообразно представить в виде произведения эмпирических степенных функций, часто используемых для параметризации непрерывного поглощения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах [11, 22, 29]:

$$\gamma(\nu, P, T) = aP^2 (T_0/T)^b \nu^c, \quad (18)$$

где $\gamma(\nu, T)$ — коэффициент поглощения, a — постоянный размерный амплитудный множитель, b и c — безразмерные показатели степени.

Простейший вид температурной зависимости (18) позволяет качественно правильно экстраполировать результат на область более низких по отношению к рассматриваемым в работе [20] температур, что даёт возможность делать оценки изучаемой составляющей континуума в условиях земной атмосферы.

Коэффициенты функции (18) приведены в табл. 1 вместе с аналогичными коэффициентами эмпирической параметризации континуума, исследовавшегося в других работах.

4. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ

Для демонстрации вклада исследуемого механизма поглощения излучения водяным паром в общее непрерывное поглощение приведём две пары графиков для области частот от 0 до 10 см^{-1} (рис. 4), характеризующих изменение коэффициента поглощения при изменении температуры от 300 до 330 К.

Первая пара графиков отражает зависимость от частоты квадратичной по парциальному давлению водяного пара части континуума во влажном азоте по экспериментальным данным работы [22], которые хорошо согласуются с данными аналогичных предшествующих измерений [30, 31] и поэтому используются в данном исследовании. Вторая пара соответствует исследуемому поглощению (17).

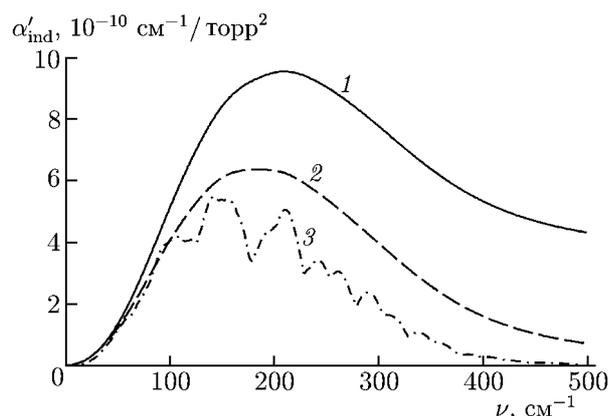


Рис. 3. Полученная в данной работе зависимость исследуемого поглощения (17) от частоты ν при $T = 300 \text{ К}$ с использованием формы линии ван Флека–Вайскопфа (9) (сплошная кривая 1) и лоренцевой формы линии (10) (пунктирная кривая 2). Масштаб кривых 1 и 2 по оси ординат уменьшен в 10 раз. Зависимости, полученные с использованием усечённых форм линии (12) и (14), с точностью до толщины линии сливаются в единую штрихпунктирную кривую 3

Таблица 1. Параметры формулы (18) для эмпирического моделирования коэффициента поглощения (17) в диапазоне частот $0 \div 10 \text{ см}^{-1}$ при $T_0 = 300 \text{ К}$ с использованием форм линий (9), (10) и (12). Для сравнения приведены аналогичные данные о СИП из работы [12] и общего континуального поглощения из работы [22]

Параметры формулы (18)	Коэффициент поглощение (17) (300÷700 К) с использованием форм линии			СИП [12] (240÷330 К)	Общее континуальное поглощение [22] (261÷328 К)
	ван Флека—Вайскопфа (9)	Лоренца (10)	«усечённой» ван Флека—Вайскопфа (12)		
$a, 10^{-14} \text{ см}^{-1+c} \text{ торр}^{-2}$	45,14	49,26	0,54	1,38	$2,93 \cdot 10^4$
b	3,94	3,95	5,98	4,45	8,24
c	2,01	2,00	2,29	2,29	2,00

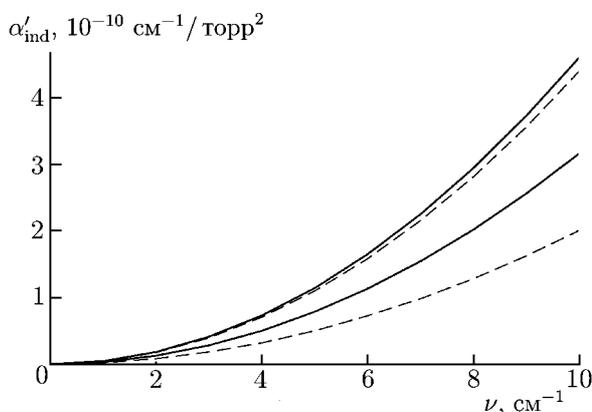


Рис. 4. Зависимости от частоты коэффициента поглощения (17) с использованием формы линии ван Флека—Вайскопфа (9) (сплошные кривые) и уменьшенного в 660 раз континуального поглощения в водяном паре по экспериментальным данным работы [22] (пунктирные кривые). Нижние кривые соответствуют температуре 330 К, верхние — 300 К

Хотя данный температурный интервал имеет отношение только к тёплому приземному слою атмосферы, полученные при его рассмотрении выводы можно экстраполировать на область более низких температур. Известно, что с ростом температуры при постоянном давлении континуальное поглощение убывает. Модель исследуемого поглощения, построенная в данной работе на основе ab initio расчётов для температур $300 \div 700 \text{ К}$ [20], также даёт спадающую температурную зависимость. Отношение исследуемого поглощения к общему континуальному поглощению растёт с ростом температуры (см. табл. 1). Поэтому, если предположить, что температурные зависимости исследуемого и общего континуального поглощений будут сохраняться при более низких температурах, вклад исследуемого поглощения в континуум для атмосферных условий будет ещё меньше.

Из рис. 4 следует, что в диапазоне температур от 300 до 330 К поглощение, обусловленное наведённым в результате столкновения двух свободных молекул дополнительным дипольным моментом, пренебрежимо мало по сравнению с общим континуальным поглощением. Более того, согласно нашей модели, амплитуда исследуемого эффекта настолько незначительна, что выделить его на фоне общего континуального поглощения при попытке экспериментального исследования в условиях, приближённых к условиям земной атмосферы, представляется проблематичным. Так, например, для парциального давления насыщенного водяного пара при температуре 273 К коэффициент поглощения (17), соответствующий исследуемому в данной работе эффекту, в интервале частот от 0 до 10 см^{-1} не будет превышать $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$. При этом рекордная чувствительность резонаторных спектрометров, которые в настоящее время используются для исследования поглощения такого типа, составляет $8 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ [32].

Исследуемое поглощение как составляющая континуума рассматривалась во множестве ра-

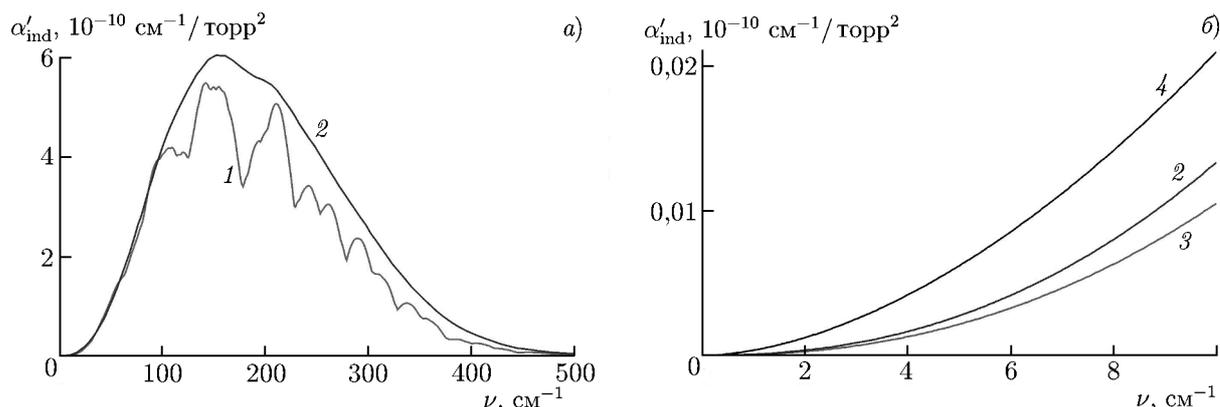


Рис. 5. (а) Полученная в данной работе зависимость исследуемого поглощения (17) от частоты с использованием усечённых форм линии (12) и (14) (в данном масштабе они сливаются в одну кривую 1) и спектр из работы [12] (кривая 2) для диапазона частот от 0 до 500 см^{-1} при $T = 300$ К. (б) Фрагмент спектров в диапазоне частот от 0 до 10 см^{-1} . Форме линии (12) соответствует нижняя кривая 3, а форме линии (14) — верхняя кривая 4

бот [9, 12, 16, 31–36]. Однако количественная оценка его величины для водяного пара в атмосферных условиях делалась, насколько нам известно, только в двух работах. В работе [16] приводится расчёт коэффициента поглощения электромагнитного излучения молекулами основных атмосферных газов, обусловленное индуцированными дипольными моментами при бинарных соударениях с молекулами воды. В работе [12] анализируется поглощение (CIA), возникающее из-за того, что «... during collisions of two interacting molecules, transient dipole moments occur and the latter can cause absorptions in the same way as permanent dipole moments do» («... в момент соударения пары взаимодействующих молекул возникает наведённый дипольный момент, который может приводить к поглощению, так же как и постоянный дипольный момент»).

В работе [16] столкновительно-индуцированное поглощение рассчитывалось при температуре 293 К и давлении водяного пара 15 Торр в частотном диапазоне $0 \div 60 \text{ см}^{-1}$. Результат этого расчёта хорошо согласуется с поглощением, оцениваемым в данной работе в диапазоне частот ниже 6 см^{-1} . Коэффициент поглощения, рассчитанный с применением полной формы линии (9), отклоняется от результатов работы [16] менее, чем в два раза. В высокочастотной части рассматриваемого диапазона наша модель предсказывает значительно большее поглощение.

Для сравнения с результатами работы [12] на рис. 5 приведён спектр исследуемого нами поглощения (17) с использованием усечённых форм линии (12) и (14) в диапазоне частот от 0 до 500 см^{-1} при температуре 300 К и соответствующий спектр, построенный по данным рис. 6 работы [12].

Из анализа рис. 3 и 5 видно, что исследуемое поглощение (17), найденное с использованием форм линии (9), (10), (12) и (14), качественно согласуется с поглощением, полученным в работе [12]. Рисунок 5б свидетельствует о том, что в области частот $0 \div 10 \text{ см}^{-1}$, несмотря на существенное отличие амплитуд, частотная зависимость коэффициента (17) качественно не меняется при выборе усечённых форм линии (12) или (14).

Для численного сравнения результатов настоящей работы с результатами исследования [12] были использованы частотные зависимости, представленные на рис. 6 работы [12]. Коэффициенты функции (18), соответствующие этим спектрам в диапазоне частот от 0 до 10 см^{-1} и температур от 240 до 330 К, приведены в табл. 1. Из усечённых форм линий в табл. 1 представлены данные только формы линии (12), т. к. применение последней в данном частотном диапазоне более обоснованно согласно работе [28].

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что выбор любой из классических форм линии (9) или (10) для моделирования исследуемого поглощения (17) практически не влияет на коэффициенты параметризации (18). Отметим, что температурная зависимость исследуемого в данной работе добавочного поглощения при использовании форм линий (9) или (10) практически не отличается от таковой из исследования [12], авторы которого также отмечают, что основные особенности спектра СИП и его различные температурные зависимости вблизи центра полосы и в окне прозрачности практически не зависят от выбора модели формы резонансной линии. Различие СИП из работы [12] и исследуемого поглощения (17) зависит от выбора классической или усечённой форм линии для описания последнего. Однако по сравнению с общим континуальным поглощением пренебрежимо малы как изучаемое поглощение (17), так и поглощение, рассчитанное в работе [16], и СИП из исследования [12].

5. УЧЁТ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ

Выше упоминалось, что коэффициент поглощения (17) соответствует вкладу свободных пар взаимодействующих молекул в наблюдаемое континуальное поглощение. При выводе формулы (17) подразумевалось, что вклад в исследуемый эффект даёт каждая молекула водяного пара. Это предположение равносильно тому, что все молекулярные пары считаются свободными, т. е. не учитывается возможность образования димеров из молекул. Авторы работы [20], рассчитывая средний дипольный момент на молекулу воды, не затрагивали вопросы образования молекулярных комплексов и их диссоциации. Однако известно, что при образовании димера дипольный момент входящих в него мономеров увеличивается [14, 37], а количество пар, образующих димеры при соударениях, по отношению к количеству свободных пар может оказаться значительным, особенно при низких температурах [9].

Как изменится исследуемое поглощение при учёте возможности димеризации молекул, можно оценить исходя из количества образующихся димеров и из того, как изменяется средний дипольный момент молекулы H_2O при образовании димера $(\text{H}_2\text{O})_2$.

Средний на молекулу дипольный момент, рассчитанный в работе [20], перераспределяется между молекулами, образующими свободные пары, и между молекулами, образующими димеры, следующим образом:

$$\mu(\rho, T) = \mu_0 + \Delta\mu = \frac{N_m}{N} \mu_m + \frac{2N_d}{N} \mu_d = \frac{N_m}{N} (\mu_0 + \Delta\mu_m) + \frac{2N_d}{N} (\mu_0 + \Delta\mu_d), \quad (19)$$

где μ_m и μ_d — средние дипольные моменты, а $\Delta\mu_m$ и $\Delta\mu_d$ — средние дополнительные к моменту μ_0 дипольные моменты на молекулу H_2O в мономерах из свободных пар и в димерах соответственно, N_m и N_d — число мономеров и димеров в газе соответственно, $N = N_m + 2N_d$ — полное число мономеров газа, в том числе и входящих в состав димеров, причём двойка перед числом N_d связана с тем, что в димер входит пара мономеров.

Средний дополнительный дипольный момент на молекулу в свободных парах (в предположении $N_m \approx N$) может быть получен из формулы (19):

$$\Delta\mu_m = \Delta\mu(\rho, T) - \frac{2N_d}{N} \Delta\mu_d. \quad (20)$$

Считая димеры и мономеры идеальными газами и выражая отношение P_d/P , где P_d — парциальное давление димеров, через парциальное давление паров воды и константу равновесия димеров, формулу (20) можно переписать в виде

$$\Delta\mu_m = \Delta\mu(\rho, T) - 2K_d(T)P \Delta\mu_d. \quad (21)$$

Оценку дополнительного дипольного момента $\Delta\mu_d$, приходящегося на одну молекулу мономера в димере, как функции температуры сделаем исходя из простейших качественных соображений. В равновесной конфигурации димера, соответствующей температуре 0 К, дипольный момент, приходящийся на молекулу мономера, по данным расчётов из первых принципов составляет 1,923 Д [14]. Другая характерная температура T_d , при которой энергия, запасённая в колебаниях растяжения водородной связи (kT), равна энергии диссоциации димера, составляющей $1105(10) \text{ см}^{-1}$ (1 590 К) согласно экспериментальным данным [38], соответствует распаду димера на пару мономеров. При этом дипольный момент мономера, входившего в состав димера, становится близок к μ_0 , а дополнительный дипольный момент — к нулю.

Данные рассуждения не учитывают наличия метастабильных димеров, внутренняя энергия которых выше энергии диссоциации водородной связи. Поскольку время жизни и дополнительный на молекулу дипольный момент метастабильного димера меньше, чем стабильного, то большинство метастабильных димеров для таких оценок можно отнести к свободным парам.

Считая, что средний дипольный момент на молекулу H_2O в димере меняется прямо пропорционально температуре, получаем

$$\Delta\mu_d^{\text{line}}(T) = (\mu_d - \mu_0) (1 - T/T_d). \quad (22)$$

Реальная зависимость $\Delta\mu_d(T)$ неизвестна. Она, конечно, не является линейной и не описывается формулой (22). Более вероятно, что данная зависимость напоминает линейную комбинацию растущей и убывающей по T экспонент (такую комбинацию иногда называют переключающейся функцией), удовлетворяющую описанным выше граничным условиям при $T = 0$ и $T = T_d$. Качественный вид функции $\Delta\mu_d(T)$ можно установить исходя из общих свойств потенциала взаимодействия пары мономеров воды, образующих димер. Вблизи дна потенциальной ямы, т. е. при низких температурах, колебания мономеров практически гармонические и в среднем изменения дипольного момента нет, т. е. искомая зависимость имеет близкую к нулевой производную. При увеличении температуры амплитуда колебаний быстро нарастает, что влечёт за собой нарастание ангармонизма. Производная дипольного момента по температуре, являясь отрицательной, увеличивается по модулю. Когда колебания становятся настолько большими, что начинает сказываться пологое притягивающее крыло потенциала взаимодействия, модуль скорости изменения дипольного момента мономера в димере падает и перед диссоциацией искомая зависимость от температуры вновь имеет близкую к нулевой производную.

В качестве зависимости, примерно удовлетворяющей описанным свойствам, можно использовать функцию

$$\Delta\mu_d^{\text{sw}}(x, T) = \begin{cases} \frac{(\mu_d - \mu_0) \{2 - \exp[b(T) (T - xT_d/2)]\}}{2}, & T < xT_d/2; \\ \frac{\mu_d - \mu_0}{2} \exp[-b(T) (T - xT_d/2)], & T > xT_d/2, \end{cases} \quad (23)$$

где

$$b(T) = 0,02 - 0,01 \sqrt{T/T_d}. \quad (24)$$

Зависимость среднего дипольного момента на мономер в димере в соответствии с функцией (23) при изменении параметра x от 0,3 до 1,2 даёт кривые, показанные на рис. 6.

Рассмотрим нормированную на давление P правую часть уравнения (21):

$$D(T) = \frac{\Delta\mu(\rho, T) - 2K_d(T)P \Delta\mu_d(T)}{P(T)}, \quad (25)$$

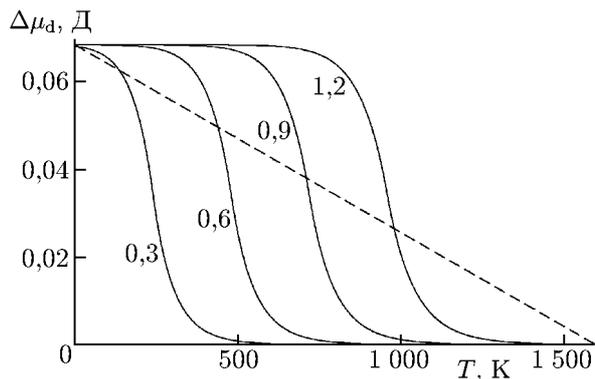


Рис. 6. Предполагаемый вид зависимости (23) дополнительного дипольного момента, приходящегося на одну молекулу мономера в димере (сплошные кривые). Цифрами на кривых показаны соответствующие значения параметра x . Простейшая линейная зависимость (22) показана пунктиром

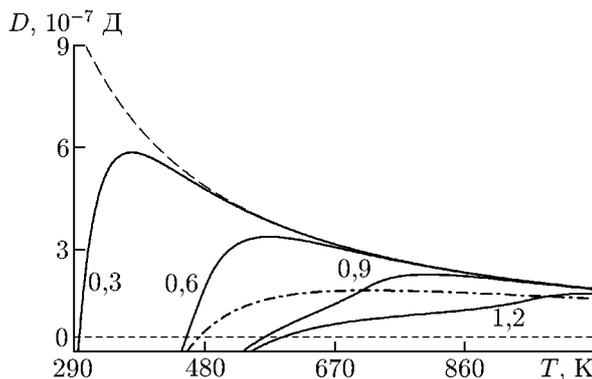


Рис. 7. Температурная зависимость нормированного на давление дополнительного дипольного момента молекул воды (выражение (25)) (сплошные кривые, соответствующие набору указанных на рисунке значений параметра $x = 0,3; 0,6; 0,9; 1,2$), та же зависимость с использованием линейной аппроксимации (22) (штрихпунктирная кривая) и без учёта столкновительного образования димеров (штриховая кривая). Нулевое значение D показано пунктирной линией

представляющую собой нормированный на давление средний дополнительный дипольный момент, приходящийся на молекулу мономера, не входящую в состав димера. Для оценки зависимости константы димеризации от температуры T можно использовать эмпирическое выражение, полученное на основе расчётов из первых принципов в работе [39]. Нужно, однако, учесть, что в ней была использована энергия диссоциации димера, равная 1234 см^{-1} (1777 К), которая превышена по сравнению с экспериментально измеренным в работе [38] значением $1105(10)\text{ см}^{-1}$ (1590 К). Поскольку зависимость $K_d(T)$ пропорциональна $\exp[D_0/(kT)]$, где D_0 — энергия диссоциации димера, то константу димеризации из работы [39] следует домножить на зависящий от температуры коэффициент $\exp[-\Delta D_0/(kT)]$, где $\Delta D_0 = 1234\text{ см}^{-1} - 1105\text{ см}^{-1} = 129\text{ см}^{-1}$.

Зависимость функции (25) от температуры при различных значениях параметра x приведена на рис. 7. На этом же рисунке для сравнения показано, как эта функция выглядит при $K_d = 0$ (пунктирная кривая), т. е. в предположении, что димеры не образуются.

Рисунок 7 показывает, что, несмотря на очень малую относительную долю димеров в водяном паре (в насыщенном водяном паре при 300 К примерно на тысячу молекул мономера существует всего один димер), на них приходится весьма значительная доля дополнительного дипольного момента. При этом принципиальное значение имеет вид температурной зависимости среднего дипольного момента мономера в димере. В любом случае, как следует из рис. 7, учёт димеризации молекул приводит к появлению граничной температуры, ниже которой не имеет смысла говорить об изучаемом поглощении (нуль зависимости (25)). Она соответствует тому, что весь возникающий в результате межмолекулярных взаимодействий средний дополнительный дипольный момент на одну молекулу H_2O в водяном паре «берут на себя» связанные димеры. Граничная температура очень сильно зависит от того, насколько быстро водородная связь в димере «слабеет» с ростом температуры. При изменении параметра x в формуле (23) от $0,3$ до $1,2$ (что соответствует крайним кривым на рис. 6) граничная температура варьируется от 297 до 594 К .

Таким образом, учёт димеризации молекул воды сводит на нет вклад дополнительной столк-

новительной поляризации молекул воды в континуальное поглощение миллиметровых и субмиллиметровых волн водяным паром в атмосферных условиях.

Этот вывод согласуется с итогами работы [9], в которой утверждается, что в земной атмосфере свободные состояния пар молекул практически отсутствуют. Стоит отметить, что согласно результатам работы [9] свободные пары молекул воды начинают проявляться при температуре, приблизительно равной 540 К, что примерно согласуется с граничной температурой, получающейся при средних значениях параметра x в формуле (23) (рис. 7). Поскольку источником изучаемого поглощения, как уже упоминалось, являются сильные неупругие взаимодействия молекул в состоянии свободных пар, то отсутствие свободных пар в атмосферных условиях означает отсутствие данного механизма поглощения излучения.

6. ОБСУЖДЕНИЕ

Условия моделирования в работе [20] весьма экзотичны, и правомерность использования полученных в ней данных для построения зависимости дипольного момента $\mu(\rho, T)$ требует дополнительного обоснования. Авторы указанной работы моделируют жидкую фазу, а не газ. Однако отличие между этими двумя фазами, особенно при сверхкритических температурах, которые также рассматривались в исследовании [20], весьма условна и заключается преимущественно в различном расстоянии между молекулами. Жидкости обладают так называемым ближним порядком расположения молекул и наличием квазикристаллической решётки, в узлах которой осциллируют мономеры. Но эта решётка, формируемая за счёт водородных связей между отдельными мономерами [40], весьма динамична. Из-за теплового движения у каждой молекулы непрерывно разрываются установленные и образуются новые водородные связи с соседними молекулами. Более того, хорошо известно, что в жидкой воде под действием межмолекулярных сил разрываются даже ковалентные связи между атомами кислорода и водорода, что приводит к непрерывному протонному обмену между молекулами, происходящему при комнатной температуре за время порядка всего лишь около $6 \cdot 10^{-4}$ с [41], хотя энергия этих связей составляет более $41\,000 \text{ см}^{-1}$. А энергия водородной связи, например в димере воды, составляет всего около $1\,100 \text{ см}^{-1}$ [38, 42], что означает очень малое время существования квазикристаллической решётки в жидкой воде. Поэтому на малых временных интервалах жидкую воду можно рассматривать как очень сильно сжатый газ.

Авторы работы [18] отмечают, что в моделировании практически отсутствует диффузия молекул, а основным видом их движения являются быстрые переориентации. С учётом данного замечания можно считать, что соударение двух мономеров вызвано колебаниями молекул в узлах квазикристаллической решётки, что, с учётом быстрых переориентаций, являющихся аналогом вращения, эквивалентно случайным соударениям молекул в газе. На основании этого, а также рассуждений, приведённых в разделе 1, мы считаем обоснованной экстраполяцию данных исследования [20] на область более низких плотностей.

Ещё одним приближением настоящей работы является то, что за основу расчёта взят вращательный спектр поглощения молекулы воды в дипольном приближении, которое подразумевает, что правила отбора имеют вид $\Delta J = 0, \pm 1$, где J — вращательное квантовое число. Данный спектр хорошо изучен и легко моделируется. Но это означает, что принимается ряд допущений. Прежде всего, не учитывается деформация молекул, связанная с ощутимым влиянием полей партнера по соударению. Это оправдано тем, что при нормальных условиях средняя поступательная кинетическая энергия молекул $3kT/2$ составляет величину порядка 300 см^{-1} , что значительно меньше даже энергии возбуждения изгибных колебаний в молекуле воды (порядка $1\,800 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, известно, что в спектрах поглощения неполярных молекул, которые обусловлены их

столкновительным взаимодействием, присутствуют переходы с изменением вращательного числа $\Delta J = \pm 2$ [23, 42, 43].

В поддержку использования при моделировании спектра поглощения лишь обычных электродипольных вращательных линий можно привести аналогию молекулярных переходов под действием излучения и переходов в результате соударений. В соответствии с классическим рассмотрением столкновительного взаимодействия молекул (см., например, [45]), результат взаимодействия аналогичен импульсному действию поля. Вероятность перехода молекулы на другой уровень будет ненулевой, если в спектре импульса присутствует ненулевая амплитуда на частоте соответствующей линии.

Вопрос о том, на какие уровни переходит молекула при соударениях, т. е. под действием такого импульса, рассматривался в цикле работ [46–48]. В этих исследованиях экспериментальным путём было установлено, что в полярных молекулах переходы, спровоцированные неупругими межмолекулярными соударениями, меняющими вращательное состояние молекулы, преимущественным образом подчиняются правилам отбора для электродипольных переходов, т. е. преобладают переходы с изменением вращательного числа $\Delta J = 0, \pm 1$. Вероятность всех остальных переходов, в том числе и таких, в которых $\Delta J = \pm 2$, тоже ненулевая. Она зависит от конкретной пары сталкивающихся молекул, но преобладают переходы с $\Delta J = 0, \pm 1$.

Следует отметить, что авторы работы [12], с которой проводится сравнение результатов настоящего исследования, рассматривая СИП в области чисто вращательного спектра молекулы H_2O так же как и в настоящей работе, опираются на обычные электродипольные переходы, параметры которых берутся из базы данных [21].

Ещё одним аргументом в пользу использования для построения модели вращательного спектра поглощения молекул в данном исследовании в дипольном приближении является утверждение из работы [44]: «В сильных электрических полях вещество приобретает новый инфракрасный спектр, появляющийся из-за изменения правил отбора. Конечно, сохранится и обычный инфракрасный спектр, возникающий за счёт матричных элементов (постоянного) дипольного момента, возможно с очень малыми изменениями, вызванными штарковским сдвигом уровней» (перевод авторов).

Отметим также, что правила отбора не влияют на вид общей картины вращательного спектра поглощения молекулы, наблюдаемого, например, при больших давлениях, когда отдельные вращательные линии сливаются в полосы. Форма таких полос определяется только вращательными постоянными молекулы и распределением молекул по вращательным уровням энергии, которое задаётся температурой газа.

Всё это означает, что во время соударений общий вид вращательного спектра поглощения молекул будет примерно таким же, как и для изолированных молекул при очень коротком времени взаимодействия с полем.

ВЫВОДЫ

В ходе данной работы проанализировано поглощение электромагнитного излучения в водяном паре, возникающее из-за дополнительной поляризации молекул (наведения в них дипольного момента) в результате парных соударений. На основе данных о среднем дипольном моменте молекулы воды как функции плотности и температуры, рассчитанном из первых принципов в работе [20], разработана модель для вычисления коэффициента дополнительного поглощения, отвечающего анализируемому эффекту. В приближении идеального газа (т. е. неслипающихся молекул) для модели поглощения в миллиметровом диапазоне длин волн получено эмпирическое аналитическое выражение для коэффициента поглощения в области температур от 300 до 700 К, позволяющее

экстраполировать полученный результат на область более низких температур, характерных для атмосферы Земли. Сравнение модельного поглощения с экспериментальными данными позволяет утверждать, что проявление изучаемого в настоящей работе механизма добавочного поглощения в условиях атмосферы пренебрежимо мало. Поглощение в приближении отсутствия димеров в водяном паре качественно и количественно согласуется с результатами работ [12] и [16]. Учёт димеризации молекул газа при соударениях отодвигает «область существования» изучаемого механизма в диапазон более высоких температур, делая его вклад в атмосферное континуальное поглощение ещё более незначительным, что согласуется с выводами работы [9].

Практическим выводом данной работы является то, что влияние исследуемого эффекта можно исключить при анализе экспериментальных спектров континуального поглощения в водяном паре в характерных для земной атмосферы условиях [17, 49].

Авторы выражают благодарность А. А. Вигасину за многократные продолжительные беседы по теме работы и за ценные советы. Работа частично поддержана РФФИ. Работа М. Ю. Третьякова поддержана грантом по соглашению от 27 августа 2013 года № 02.В.49.21.0003 между Минобрнауки РФ и ННГУ им. Н. И. Лобачевского.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kiehl J. T., Trenberth K. E. // *Bull. Amer. Meteorol. Assoc.* 1997. V. 78. P. 197.
2. Held I. M., Soden B. J. // *Ann. Rev. Energy Environ.* 2000. V. 25. P. 441.
3. Leslie R. V., Staelin D. H. // *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing.* 2004. V. 42, No. 10. P. 2240.
4. Wang J. R., Chang L. A., Monosmith B., et al. // *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing.* 2008. V. 46, No. 1. P. 137.
5. Azeem S. M. I., Palo S. E., Wu D. L., et al. // *Geophys. Res. Lett.* 2001. V. 28. P. 3147.
6. Barath F. T., Chavez M. C., Cofield R. E., et al. // *J. Geophys. Res. Atmos.* 1993. V. 98, No. D6. P. 10751.
7. Wua D. L., Schwartz M. J., Waters J. W., et al. // *Adv. Space Res.* 2008. V. 42, No. 7. P. 1246.
8. Stogryn D. E., Hirschfelder J. O. // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31, No. 6. P. 1531.
9. Vigasin A. A. // *Infrared Phys.* 1991. V. 32. P. 461.
10. Vigasin A. A. // *Weakly interacting molecular pairs: unconventional absorbers of radiation in the atmosphere* / Ed. by C. Camy-Peyret, A. A. Vigasin. Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2003. P. 23.
11. Liebe H. P. // *Int. J. Infrared Millimeter Waves.* 1984. V. 5, No. 2. P. 207.
12. Leforestier C., Tipping R. H., Ma Q. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. Art. no. 164302.
13. Ma Q., Tipping R. H., Leforestier C. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. Art. no. 124313.
14. Scribano Y., Leforestier C. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. Art. no. 234301.
15. Викторова А. А., Жевакин С. А. // *Докл. АН СССР.* 1966. Т. 171, № 5. С. 1061.
16. Гайкович К. П., Наумов А. П. // *Радиотехника и электроника.* 1980. Т. 25, № 8. С. 1763.
17. Третьяков М. Ю., Кошелев М. А., Серов Е. А. и др. // *Успехи физич. наук.* 2014. Т. 184, № 11. С. 1199.
18. Shine K. P., Ptashnik I. V., Radcliff G. // *Surv. Geophys.* 2012. V. 33, No. 3–4. P. 535.
19. Clough S. A., Beers Y., Klein G. P., et al. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. P. 2254.
20. Ikeda T., Katayama Y., Saitoh H., et al. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. Art. no. 121102.
21. Rothman L. S., Gordon I. E., Babikov Y., et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 4.
22. Koshelev M. A., Serov E. A., Parshin V. V., et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 2704.

23. Hartmann J. M., Boulet C., Robert D. Collisional effects on molecular spectra. Amsterdam: Elsevier, 2008.
24. Ptashnik I. V., Shine K. P., Vigasin A. A. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112. P. 1286.
25. Hamprecht F. A., Cohen A. J., Tozer D. J., et al. // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 6264.
26. Третьяков М. Ю., Серов Е. А., Одинцова Т. А. // *Изв. вузов. Радиофизика.* 2011. Т. 54, № 10. P. 778.
27. Leforestier C. // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. Art. no. 074106.
28. Van Vleck J. H., Weisskopf V. F. // *Rev. Mod. Phys.* 1945. V. 17, No. 2–3. P. 227.
29. Bauer A., Godon M., Carlier J., et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1998. V. 59, No. 3–5. P. 273.
30. Liebe H. J., Layton D. H. Millimeter-wave properties of the atmosphere: laboratory studies and propagation modeling: NTIA Report. № 87-224. 1987.
31. Kuhn T., Bauer A., Godon M., et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2002. V. 74. P. 545.
32. Tretyakov M. Yu., Krupnov A. F., Koshelev M. A., et al. // *Rev. Sci. Instrum.* 2009. V. 80. Art. no. 093106.
33. Mlawer E. J., Clough S. A., Brown P. D., et al. // Proc. 8th Atmospheric Radiation Measurement (ARM) Science Team Meeting. Washington: US Department of Energy, 1998.
34. Bauer A., Godon M. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2001. V. 69. P. 277.
35. Clough S. A., Shephard M. W., Mlawer E. J., et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2005. V. 91. P. 233.
36. Baranov Yu. I., Lafferty W. J. // *Phil. Trans. Roy. Soc.* 2012. V. 370. P. 2578.
37. Gregory J. K., Clary D. C., Liu K., et al. // *Science.* 1997. V. 275. P. 814.
38. Rocher-Casterline B. E., Ch'ng L. C., Mollner A. K., et al. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. Art. no. 211101.
39. Scribano Y., Goldman N., Saykally R. J., et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 5411.
40. Huneycutt A. J., Saykally R. J. // *Science.* 2003. V. 299. P. 1329.
41. Knispel R. R., Pintar M. M. // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 32, No. 2. P. 238.
42. Leforestier C., Szalewicz K., van der Avoird A. // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. Art. no. 014305.
43. Hermann H., Christoph W. H., Brewer W. D. *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry.* Springer, 2004.
44. Condon E. U. // *Phys. Rev.* 1932. V. 41. P. 759.
45. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
46. Ока Т. // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 754.
47. Ока Т. // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47, No. 1. P. 13.
48. Ока Т. // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48, No. 11. P. 4919.
49. Tretyakov M. Yu., Serov E. A., Koshelev M. A., et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. Art. no. 093001.

Поступила в редакцию 30 июня 2014 г.; принята в печать 24 декабря 2014 г.

COLLISION-INDUCED DIPOLE MOMENT AND MM-SUBMM CONTINUUM ABSORPTION IN WATER VAPOR

M. Yu. Tretyakov, A. A. Sysoev, T. A. Odintsova, and A. A. Kyuberis

This work is devoted to estimation of the additional absorption of mm-submm wavelengths in water vapor arising from collisional interaction of molecules due to the induced dipole moment. Absorption

is modeled on the basis of *ab initio* data on the magnitude of the water molecule dipole moment at high densities, and common knowledge of the water vapor absorption spectrum. Using the model developed, we obtained a simple analytical expression for the absorption coefficient as a function of temperature, pressure, and frequency. Comparison of the results with known experimental data leads to the conclusion that in the range of pressures and temperatures typical of water vapor in the Earth's atmosphere this type of absorption is negligible compared with the absorption arising due to association or dimerization of the water vapor molecules.