Письма в ЖЭТФ, том 91, вып. 5, с. 269 – 271 © 2010 г. 10 марта

Комментарий к статье “Регистрация спектров поглощения кластеров воды в атмосферных условиях”

И. В. Пташник[1)+*], *М. Ю. Третьяков*[1)∇]

[+] *Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отд. РАН, 634055 Томск, Россия*

[*] *Department of Meteorology, University of Reading, RG66BB Reading, UK*

[∇] *Институт прикладной физики РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия*

Поступила в редакцию 7 декабря 2009 г.

Представлены результаты численного моделирования, показывающие, что сообщение о регистрации поглощения димерами воды, сделанное в статье Сердюкова и др. (Письма в ЖЭТФ **89**, 12 (2009)) является преждевременным. Основная часть обнаруженного наведенного поглощения может быть объяснена мономерами воды.

В недавней работе [1] было сделано сообщение о вероятной регистрации поглощения ИК излучения димерами воды в близком к насыщению паре в равновесных газовых условиях при комнатной температуре. Регистрация проводилась путем сравнения между собой спектров пропускания водяного пара, находящегося в замкнутом объеме в смеси с воздухом. Спектры записывались при разной температуре смеси, плавно изменяющейся от 292 К (условия, близкие к насыщению) до 295 К.

В основе методики [1] лежат два предположения: 1) спектр пропускания/поглощения мономерами воды не меняется при изменении температуры смеси на 2–3° при неизменном содержании водяного пара; 2) при приближении водяного пара к насыщению доля кластеров воды в нем резко возрастает.

Рассмотрим, насколько обоснованы эти предположения.

Известно, что параметры молекулярных спектральных линий зависят от температуры (см., например, [2]). Численное моделирование показывает, что в условиях эксперимента [1] наиболее сильное изменение спектра пропускания молекулы воды будет обусловлено температурной зависимостью интенсивности линий $S(T)$, которая с хорошей точностью дается выражением [2, 3]

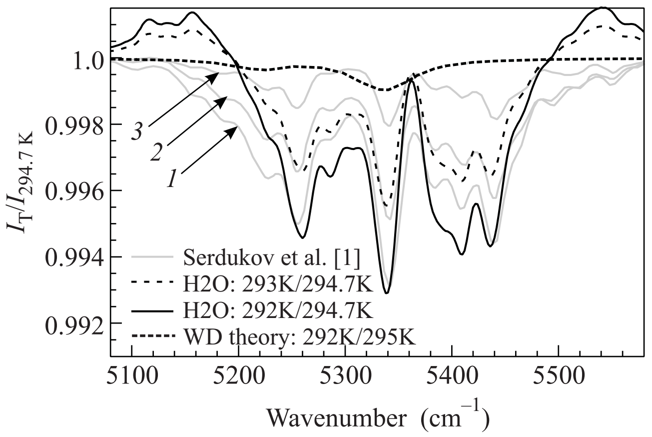
$$S(T) = S^0 \frac{Q_{\mathrm{VR}}(T_0)}{Q_{\mathrm{VR}}(T)} \times$$
$$\times \exp\left[AE_{\mathrm{low}}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right]\left[\frac{1-\exp(-A\nu/T)}{1-\exp(-A\nu/T_0)}\right], \quad (1)$$

где S^0 – интенсивность линии [см/молек] при температуре T_0, $Q_{\mathrm{VR}}(T)$ – колебательно-вращательная статсумма, $A \approx 1.43878$ [см K] – константа, E_{low} – энергия нижнего уровня перехода [см$^{-1}$]; ν – частота перехода [в см$^{-1}$]. Определяющими при этом являются температурные зависимости вращательной статсуммы: $Q_{\mathrm{R}}(T_0)/Q_{\mathrm{R}}(T) = (T_0/T)^{3/2}$ и заселенности нижнего уровня перехода с энергией E_{low}: $\exp[A \cdot E_{\mathrm{low}}(1/T_0 - 1/T)]$. Вклад остальных членов в рассматриваемом нами случае незначителен.

Температурная зависимость ширины линии γ в случае преобладания столкновительного уширения (что соответствует условиям [1]) дается выражением $\gamma \sim (T_0/T)^n$, где показатель степени n составляет для большинства сильных линий водяного пара от 0.4 до 0.8 [3]. От температуры зависят также параметры сдвига линий давлением и параметры столкновительной связи (интерференции) линий. Однако в рассматриваемом случае проявление сдвига и интерференции линий весьма незначительно, и изменением спектра вследствие их температурной зависимости можно пренебречь.

Выполненное нами численное моделирование показывает, что изменение спектра пропускания молекул воды при изменении температуры приводит к появлению “наведенного пропускания” (НП), практически идентичного полученному в [1] (см. рисунок). Преобладающий вклад в расчетный спектр НП дает температурная зависимость интенсивности наиболее сильных линий ($S^0 > 5 \cdot 10^{-21}$ см/молек), определяющих вид профиля спектра мономера в данной полосе. Влияние температурной зависимости ширин линий менее существенно и составляет не более 10–20% от результирующего НП. Расчеты были выполнены на основе программы полинейного расчета [4]. Аналогичный результат может быть получен, например, с помощью общедоступной сетевой информационной

[1)] e-mail: piv@iao.ru; trt@appl.sci-nnov.ru



Светлыми кривыми показано "наведенное пропускание водяного пара", определяемое в работе [1] как отношение экспериментальных спектров пропускания $I_T/I_{294.7\,K}$ при изменении температуры от ~ 292 К (кривая *1*) до температуры, близкой к исходной – 294.7 К (кривая *3*). Сплошная линия и длинный пунктир – аналогичный расчет отношения спектров пропускания мономера воды при $T = 292$ и 293 К к спектру при $T = 294.7$ К. Расчет сделан для условий, близких к эксперименту [1]: 16 торр H_2O в смеси с 1 атм воздуха; оптическая длина пути 10 м; гауссовская аппаратная функция FWHM = 15 см$^{-1}$. Для расчета использована база данных HITRAN-2008 [3]. Коротким пунктиром показано ожидаемое "наведенное" пропускание димеров воды согласно *ab initio* расчетам интенсивностей димерных переходов [11], в приближении полуширин димерных субполос HWHM = 30 см$^{-1}$ [12] и изменении K_{eq} от 0.061 атм$^{-1}$ (295 К) до 0.057 атм$^{-1}$ (292 К) [6]

системы SPECTRA [5]. Из рисунка видно, что результаты нашего расчета и экспериментальные кривые [1] совпадают до мелких деталей, соответствующих особенностям спектра низкого разрешения молекулы воды, и имеют очень близкую амплитуду. Исключение составляет только периферия полосы, где расчетные спектры $I_T/I_{294.7\,K}$ становятся >1.0. Это отличие может объясняться недостаточно корректным учетом базовой линии при обработке экспериментальных спектров.

Рассмотрим теперь обоснованность второго предположения [1] о резком росте числа водяных кластеров и, в частности, димеров воды при приближении к "точке росы".

Следует отметить, что какой-либо резкий рост (отличный от "классической" зависимости парциального давления P_n кластеров размерности n в водяном паре: $P_n = K_{eq,n}(T)P_1^n$, где P_1 – давление газа мономеров, а $K_{eq,n}$ – константа равновесия для данного кластера) не предполагается в современных теоретических расчетах доли малых кластеров [6], в том числе в насыщенном паре [7, 8]. Более того, в отношении димеров эти расчеты находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными работами по определению второго вириального коэффициента в равновесном насыщенном [9] или близком к насыщению [10] паре до температур 400 К и соответствующих давлений до 4 атм. Это означает, что вплоть до указанных давлений: а) димеры являются доминирующим по концентрации кластером в равновесном насыщенном паре; б) не следует ожидать какого-либо "аномального", то есть не описываемого классической термодинамикой, изменения в кластерном составе водяного пара при достижении точки росы[2)].

Результаты нашего анализа, приведенные на рисунке, также подтверждают вывод о несостоятельности предположения резкого роста концентрации димеров воды при приближении водяного пара к насыщению при субатмосферных давлениях и температурах. В противном случае экспериментальное наведенное поглощение заметно превышало бы расчетное поглощение мономеров. В отсутствие резкого ("в разы") роста доли димеров используемая в [1] методика, основанная на определении НП как отношение амплитуд двух спектров при близких температурах, может выявить только малую часть от полного поглощения димерами воды, обусловленную температурным изменением константы димеризации $\Delta K_{eq,2}(\Delta T)$ и соответствующим изменением парциального давления димеров $\Delta P_2 \approx \Delta K_{eq,2}(\Delta T)P_1^2$. Численная оценка того, как мог бы выглядеть в условиях эксперимента [1] спектр НП димерами воды, показана на рисунке коротким пунктиром. Для данной оценки мы использовали результаты *ab initio* расчетов интегральных интенсивностей колебательно-вращательных полос димера [11], температурную зависимость $K_{eq,2}(T)$ [6] и основанное на работе [12] предположение, что колебательно-вращательные субполосы димера в равновесном водяном паре при атмосферных температурах могут быть аппроксимированы контуром Лоренца с полушириной на полувысоте ~ 30 см$^{-1}$.

В заключение стоит также отметить, что при моделировании спектров НП мономера мы убедились,

[2)] Мы не рассматриваем здесь такой процесс как образование крупных кластеров или даже микрокапель (тумана) на разнообразных центрах конденсации в насыщенном паре в природных условиях. Это явление может приводить к уменьшению парциального давления мономеров при подходе пара к насыщению, но никак не способствует росту доли димеров, возможность спектрального обнаружения которых обсуждается в данной работе.

что такой фактор, как уменьшение концентрации мономеров в условиях эксперимента [1] вследствие образования димеров при понижении температуры на 3°, должен приводить к пренебрежимо малому изменению в спектре модельного НП. Действительно, относительное изменение концентрации мономера δn_1 может быть записано через изменение константы димеризации в виде

$$\delta n_1 \approx 2\Delta K_{\mathrm{eq},2}(\Delta T)P_1. \qquad (2)$$

Согласно имеющейся на сегодня совокупной информации о температурной зависимости константы димеризации [12], $K_{\mathrm{eq},2}(295\,\mathrm{K}) \approx 0.04-0.06\,\text{атм}^{-1}$, ее изменение при изменении T на 3° составит не более 7–10%. Таким образом, для рассматриваемого случая $\Delta K_{\mathrm{eq},2} \sim 0.005\,\text{атм}^{-1}$. Учитывая, что в условиях эксперимента [1] давление насыщенных паров $\sim 0.02\,$атм, из (2) получим $\delta n_{\mathrm{H_2O}} \approx 0.0002$. Соответствующее этому изменение спектра монометра будет в 30–40 раз меньше, чем расчетное НП мономеров, представленное на рисунке.

Таким образом, сделанное в [1] предположение о регистрации поглощения димерами воды следует считать преждевременным, поскольку значительная часть обнаруженного поглощения может быть обусловлена мономерами. Это обстоятельство, в дополнение к другим вышеперечисленным аргументам, может свидетельствовать о несостоятельности предположения резкого роста концентрации димеров воды при приближении равновесного водяного пара к насыщению при субатмосферных давлениях и температурах. Возможность применения предложенного в [1] подхода для регистрации спектра димеров в равновесных условиях требует более тщательного исследования.

Работа выполнена при поддержке NERC-EPSRC consortium CAVIAR ("Continuum Absorption at Visible and Infrared wavelengths and its Atmospheric Relevance") UK, INP (CNRS) через проект PEPS-PTI, и грантов Российского фонда фундаментальных исследований ## 08-05-00140, 09-05-00586а и 09-02-00053а. Авторы признательны Л.Н. Синице за полезную дискуссию по материалам данной заметки, а также А.А. Вигасину за чтение рукописи и полезные замечания.

1. В.И. Сердюков, Л.Н. Синица, Ю.А. Поплавский, Письма в ЖЭТФ **89**, 12 (2009).
2. С.С. Пеннер, *Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов*, М.: Изд. Мир, 1963 [S.S. Penner, *Quantitative molecular spectroscopy and gas emissivities*, Reading, MA. Addison-Wesley, 1959].
3. L.S. Rothman, I.E. Gordon, A. Barbe et al., JQSRT **110**, 533 (2009).
4. А.А. Мицель, И.В. Пташник, К.М. Фирсов, Б.А. Фомин, Оптика атмосферы и океана **8**, 847 (1995) [A.A. Mitsel, I.V. Ptashnik, K.M. Firsov, and A.B. Fomin, Atmos. Oceanic Opt. **8**, 847 (1995)].
5. С.Н. Михайлено, Ю.Л. Бабиков, В.Ф. Головко, Оптика атмосферы и океана **18**, 765 (2005); http://spectra.iao.ru, опция меню "Спектры газовых смесей" [в англ. версии: "Gas mixture spectra"].
6. Y. Scribano, N. Goldman. R.J. Saykally, and C. Leforestier, J. Phys. Chem. A **110**, 5411 (2006).
7. Z. Slanina, J. Molec. Struc. **273**, 81 (1990).
8. Z. Slanina, F. Uhlik, S-L. Lee, and S. Nagaze, JQSRT **97**, 415 (2006).
9. A.H. Harvey and E.V. Lemmon, J. Phys. Chem. Ref. Data **33**, 369 (2004).
10. L.A Curtis, D.J. Frurip, and M.J. Blander, J. Chem. Phys. **71**, 2703 (1979).
11. A.L. Garden, L. Halonen, and H. Kjaergaard, J. Phys. Chem. A **112**, 7439 (2008).
12. I.V. Ptashnik, JQSRT **109**, 831 (2008).