Письма в ЖЭТФ, том 91, вып. 5, с. 272 – 275 © 2010 г. 10 марта

# Ответ на комментарий

*В. И. Сердюков, Л. Н. Синица*[1)], *Ю. А. Поплавский*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отд. РАН, 634021 Томск, Россия*

Поступила в редакцию 18 января 2010 г.

Приводится дополнительное обоснование применения ранее предложенной динамической методики регистрации в атмосферных условиях кластеров воды после адиабатического расширения исследуемой смеси газа, а также новые экспериментальные результаты регистрации наведенного кластерами воды поглощения, зарегистрированного в области $10600\,\text{см}^{-1}$ с разрешением $\sim 1.5\,\text{см}^{-1}$.

**Введение.** Динамическая методика регистрации водных кластеров в метастабильной фазе [1] вызвала некоторые сомнения. Комментарий Пташника и Третьякова [2] содержит несколько критических замечаний к статье о регистрации спектров поглощения кластеров воды в атмосферных условиях. Первое указывает на несостоятельность резкого возрастания доли кластеров воды при приближении водяного пара к насыщению, второе касается того, что изменения спектра мономера при вариации температуры в мелких деталях повторяют наведенное в нашем эксперименте поглощение. Рассмотрим каждое из этих замечаний.

**1. Доля кластеров при приближении водяного пара к насыщению.** Первое замечание относится к физике протекающих явлений, и мы придерживаемся противоположной точки зрения на этот вопрос. Необходимо более подробно описать физические процессы, происходящие в исследуемой смеси [1], для дальнейшего обсуждения вопросов, поставленных Пташником и Третьяковым [2]. Во-первых, утверждение Пташника относится к равновесным газовым условиям при приближении водяного пара к насыщению. Мы же в статье подчеркивали, что проводится динамическая регистрация в процессе приближения к стационарному состоянию.

При напуске атмосферного воздуха в кювету, содержащую пары воды, происходит турбулентное смешивание разнотемпературных потоков газа. Возникновение таких потоков обусловлено адиабатическим охлаждением напускаемого воздуха. В такой среде скорость гомогенной нуклеации достигает величин $J \sim 10^{10} \div 10^{15}\text{м}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ [3]. Для сравнения можно отметить, что в случае адиабатического расширения газа в сверхзвуковом сопле (появление комплексов паров воды здесь не подвергается сомнению [4]) скорость гомогенной нуклеации оценивается как $J \sim 10^{20}\text{м}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ и выше [3].

Природа не разделяет гомогенную [5] и гетерогенную [6] нуклеации, и реальная скорость нуклеации при определенных условиях может быть и более высокой, как, например, при наличии в напускаемом воздухе молекул $CO_2$, $CH_4$, инертных газов и т.д. [3]. Однако даже для величин $J \sim 10^{11}\text{м}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ значение функции пересыщения $S$ имеет величину $>5$ [3], что позволяет утверждать о высокой вероятности спонтанной конденсации паров воды, в результате чего образуются относительно устойчивые комплексы паров воды [7].

В течение $\sim 3$ ч, прошедших после приготовления смеси, среда естественным образом приближается к равновесному состоянию. По данным [8], полное равновесие – выход на стационарный режим – достигается только через нескольких десятков часов. Очевидно, что для разных температур, концентраций и особенностей кинетических процессов в объеме исследуемого газа времена установления равновесного состояния будут иметь различные значения. Фактически, нами в лабораторных условиях воспроизведено природное явление рассеивания тумана, образовавшегося над озером при температуре точки росы, при нагреве лучами Солнца.

Механизмы образования молекулярно-кластерных комплексов воды в атмосфере с заданным содержанием влаги проанализированы в работе [9], где проведены расчеты функции распределения по размерам частиц воды от кластеров до капель в терминах дискретной модели конденсации. Расчеты Горбунова и Иголкина четко демонстрируют резкое увеличение доли кластеров воды при приближении водяного пара к насыщению даже в стационарных условиях.

Нами проведены предварительные эксперименты по регистрации спектра ослабления водяного пара в УФ области, которые также демонстрируют резкое увеличение ослабления при приближении давления водяного пара к насыщению, что свидетельствует о возникновении водяных кластеров.

[1)]e-mail: sln@asd.iao.ru

Таким образом, анализ литературных данных о проявлении водяного пара в нестационарных условиях, а также проведенные дополнительные измерения ослабления изучения в УФ области позволяют утверждать, что содержание кластеров воды в проведенном нами эксперименте при регистрации воды после адиабатического расширения газа значительно возрастает.

**Оценка влияния мономера воды на наведенное поглощение в области 5000 $\mathbf{см^{-1}}$.** В наведенном поглощении в нашем эксперименте, действительно, определенную роль может играть изменение поглощения мономеров воды. Это изменение спектра поглощения мономера обусловлено четырьмя факторами: 1) изменением интенсивности линий из-за вариации температуры; 2) изменением параметров контура (уширения и сдвига) из-за температуры; 3) влиянием интерференции спектральных линий; 4) изменением концентрации мономера $H_2O$.

Мы проанализировали все четыре фактора.

1) Изменение поглощения из-за перераспределения интенсивности линий с температурой соответствует расчетам Пташника, только в подписи к рисунку в работе [2], по-видимому, перепутаны местами значения $K_{eq}$ – константы димеризации для $T = 295$ K и $T = 292$ K (значение $K_{eq}$ возрастает при уменьшении температуры). Модельные и экспериментальные спектры похожи, однако нельзя говорить о совпадении экспериментального спектра с модельным в мелких деталях. Спектры не совпадают полностью как по положениям пиков поглощения, так и по распределению интенсивностей, отличие в отдельных участках спектра достигает 50 %. Кроме того, сравнение модельных спектров, полученных с разными спектроскопическими базами данных, также демонстрирует различия в результирующем пропускании.

2) Для учета влияния изменения параметров контура спектральных линий от температуры мы использовали расчеты коэффициентов сдвига и уширения линий воды атмосферным воздухом, а также значения их температурных показателей, выполненные с использованием точных волновых функций [10], которые позволили получить отношение спектра пропускания мономера воды при $T$=292 K к спектру при $T$=294.7 K. Расчеты показывают, что влияние температурных вариаций коэффициентов уширения и сдвига линий давлением существенно меньше влияния перераспределения интенсивности линий из-за вариации температуры.

3) Оценки влияния интерференции линий $H_2O$ [11] также демонстрируют их незначительную роль в искажении спектра низкого разрешения, полученного в нашем эксперименте.

4) Наконец, о влиянии изменения концентрации мономера. Пташник [2] связывает уменьшение концентрации мономера только с появлением димеров, но это неправильно, так как уменьшение концентрации мономеров определяется уходом мономеров воды в образование кластеров любых размеров, и если для образования димера необходимы только две молекулы воды, то при образовании кластера $(H_2O)_{20}$ уменьшение количества молекул мономера будет в двадцать раз больше. Этот фактор особенно важен, так как вклад в наведенное поглощение за счет уменьшения концентрации мономера вычитается из прочих вкладов изменения поглощения мономера. Как показывает анализ, выполненный в первой части данной статьи, образование кластеров, в том числе и больших размеров, в проведенном эксперименте имеет большую вероятность, что резко уменьшает вклад мономера из-за температурных факторов. При уменьшении концентрации мономера резко изменяется не только величина интегрального поглощения, но и его спектральная картина. На рис.1,*2* приведено отношение модельного спектра пропускания мономера воды в атмосфере при $T$=292 K к пропусканию при $T$=294.7 K, полученное, как и в [2], без учета уменьшения концентрации мономера (часть его переходит в кластеры $(H_2O)_n$) при напуске газа в кювету и без дальнейшего повышения давления газовой смеси в закрытом объеме при нагреве на 2.7 K. На рис.1,*1* приведено отношение спектров с учетом увеличения давления в закрытой кювете на ∼0.92 % (что не учтено в [2]) при повышении температуры с 292 до 294,7 K (аналогичная картина будет и при моделировании уменьшения концентрации мономера при напуске газа в кювету). Кривые *1* и *2* могут быть получены в сетевой информационной системе SPECTRA [12]. Как видно из рисунка, спектральная картина наведенного поглощения не только искажается, но даже и инвертируется, что осложняет сопоставление зарегистрированного поглощения (рис.1,*3* из [1]) с модельным.

Нужно согласиться, что для сопоставления зарегистрированного в работе наведенного поглощения был выбран не самый удачный спектральный диапазон 5100–5600 $см^{-1}$. Хотя в этой области имеются расчетные и экспериментальные спектры димеров, спектры поглощения димера и мономера воды очень похожи, что осложняет интерпретацию спектра и требует проведения спектральных динамических измерений с более высоким разрешением, что, в свою очередь, затруднено при использовании фурье-

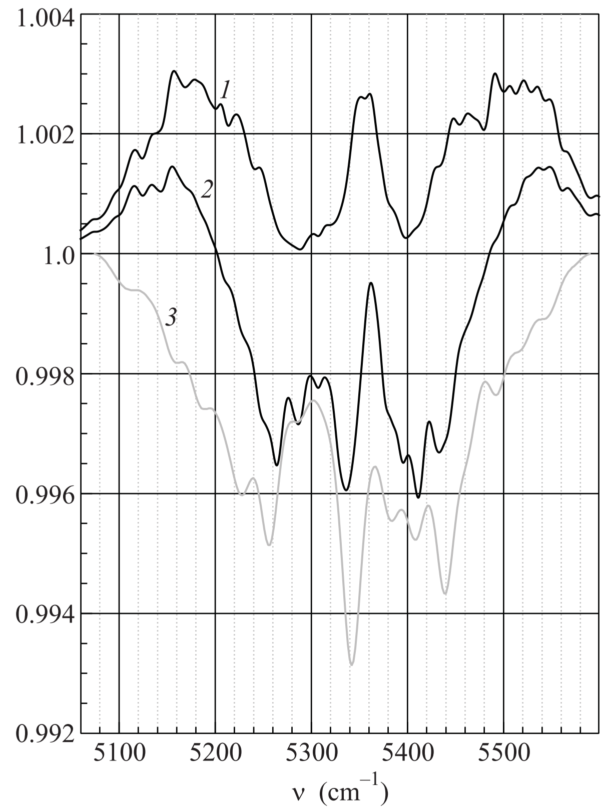


Рис.1. Наведенное пропускание 16 торр $H_2O$ в смеси с воздухом при оптической длине пути 10 м и разрешении 15 см$^{-1}$: *1* – расчетное отношение в [12] $I$(292 K, 1 атм)/$I$(294.7 K, 1.0924 атм), *2* – расчетное отношение [12] $I$(292 K, 1 атм)/$I$(294.7 K, 1 атм) как в [2], *3* – экспериментальное $T_1(\nu)$ из [1]

спектрометра. В этой связи более предпочтительней представляется спектральный диапазон 10000-11000 см$^{-1}$, где спектры мономера и димера воды более различны, а кроме того, возможна динамическая регистрация поглощения с более высоким спектральным разрешением с помощью дифракционного спектрометра.

**2. Регистрация наведенного поглощения в области 10200 – 11100 см$^{-1}$.** Измерения спектров выполнены на спектрографе ДФС–452, оснащенном фоторегистрирующим устройством на основе CCD линейки [13]. Это позволило в области 10600 см$^{-1}$ (~940 нм) провести регистрацию спектров кластеров воды с более высоким спектральным разрешением ~1.5 см$^{-1}$ по динамической методике, предложенной в [1], когда адиабатическое расширение водяного пара приводит к охлаждению газа и возникновению метастабильной фазы – переохлажденного водяного пара.

Методика измерений описана в работе [1]. Условия регистрации спектров пропускания в многоходовой газовой кювете длиной 10 м в обоих случаях приблизительно равны, с тем лишь различием, что с целью повышения спектрального проявления кластеров воды исходная относительная влажность составляла не 80 % как в [1], а ~83 %. Это при напуске воздуха после адиабатического расширения привело к частичному осаждению паров воды на стены и отражающие зеркала кюветы, через ~15 мин интенсивность регистрируемого излучения восстановилась (после испарения воды с зеркал), и была начата последовательная регистрация спектров с накоплением по 20 мин. Соответственно, спектры пропускания паров воды $I_1 \dots I_8$ измерялись при различной температуре, которая изменялась от ~292 до 295 K. С каждой последующей регистрацией континуальная составляющая уменьшается, и через ~2.5 ч последние спектры $I_7$ и $I_8$ представляют собой уже стабильную картину с линейчатой структурой при давлении $P \approx 0.83 P_{sat}$, где $P_{sat}$ – давление насыщенных паров при $T \approx 295$ K.

Для выделения спектральных особенностей, вызванных нестационарными процессами, спектры $I_i$, включающие поглощение мономера и кластеров воды, делились на конечный спектр $I_8$. Наведенное спектральное пропускание $T_1(\nu) = I_1(\nu)/I_8(\nu)$ приведено на рис.2,*2*.

Как видно, $T_1(\nu)$ в области 10600 см$^{-1}$ коренным образом отличается от спектра мономера (рис.2,*3*), зарегистрированного на этом же спектрометре. Зарегистрированные спектры в области 10200-11100 см$^{-1}$ содержат широкие континуальные крылья и полосу, которая имеет выраженную структуру. Эта структура представляет собой инвертированную полосу мономера воды, что говорит о значительном уменьшении концентрации мономера при охлаждении газа. Анализ изменения спектра мономера из-за температурных эффектов, проведенный аналогично предыдущему разделу, показал, что вклад в наведенное поглощение за счет перераспределения интенсивности линий в расчетном спектре мономера из-за температурных эффектов в области 10200–11100 см$^{-1}$ пренебрежимо мал (рис.2,*1*), в отличие от диапазона 5100–5600 см$^{-1}$. Если учесть в регистрируемом поглощении (рис.2,*2*) уменьшение концентрации мономера $H_2O$, то мы получим итоговый спектр наведенного поглощения, изображенный на рис.2,*4*.

**Заключение.** Проведенный анализ факторов, способствующих образованию водных кластеров после адиабатического расширения газа, а также дополнительные измерения наведенного поглощения в ближней ИК области позволяют утверждать, что предложенная методика динамической регистрации

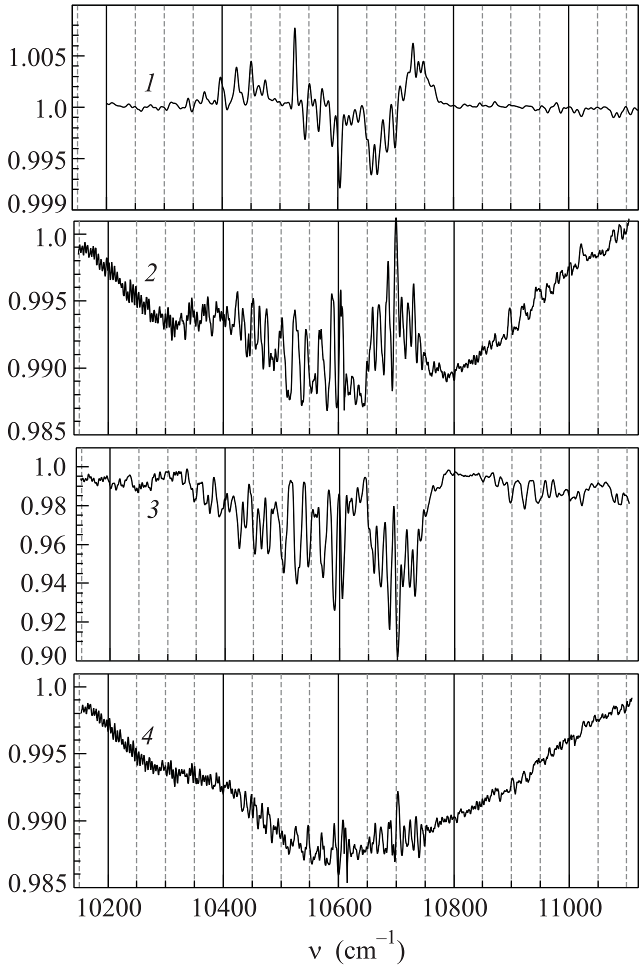


Рис.2. Спектры с разрешением 1.5 см$^{-1}$ и оптической длиной пути 10 м: *1* – вклад в поглощение из-за температурных факторов $H_2O$ в отношении расчетных спектров пропускания мономера воды при $T$=292 к спектру при $T$=295 K, *2* – зарегистрированный спектр наведенного пропускания, *3* – экспериментальный спектр пропускания мономера воды, *4* – наведенное пропускание с учетом уменьшения концентрации мономера (после коррекции *2* с учетом *3*)

поглощения воды позволяет регистрировать спектры поглощения кластеров воды в метастабильной фазе. Авторы частично согласны с заключительным выводом в [2]: "Возможность применения предложенного в [1] подхода для регистрации спектра димеров в равновесных условиях требует более тщательного исследования", но отмечают, что в данном случае условия регистрации нельзя считать равновесными, а димеры в эксперименте при атмосферных условиях невозможно отделить от других водных кластеров более высоких порядков, что косвенно подразумевалось и в названии работы [1].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 09-05-00889).

1. В. И. Сердюков, Л. Н. Синица, Ю. А. Поплавский, Письма в ЖЭТФ **89**, 12 (2009).
2. И. В. Пташник, М. Ю. Третьяков, Письма в ЖЭТФ **91**, 269 (2010).
3. С. А. Береснев, В. А. Грязин, *Физика атмосферных аэрозолей: Курс лекций*, Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2008.
4. F. Huisken, M. Kaloudis, and A. Kulcke, J. Chem. Phys. **104**, 17 (1996).
5. А. А. Лушников, А. Г. Сутугин, Успехи химии **45**, 385 (1976).
6. Ф. М. Куни, А. К. Щекин, А. П. Гринин, УФН **171**, 345 (2001).
7. Х. Грин, В. Лейн, *Аэрозоли-пыли, дымы и туманы*, 2-е изд., Л., Химия, 1972.
8. S. P. Bakanov, J. Smolik, Sh. Kh. Zaripov, and V. Zdimal, J. of Aerosol Science **32**, 341 (2001).
9. А. А. Горбунов, С. И. Иголкин, Научное приборостроение **15** (3), 88 (2005).
10. A. D. Bykov, N. N. Lavrentieva, T. P. Mishina et al., JQSRT **109**, 1834 (2008).
11. А. Д. Быков, Н. Н. Лаврентьева, Л. Н. Синица, А. М. Солодов, Оптика атмосф. и океана **14**, 846 (2001).
12. С. Н. Михайленко, Ю. Л. Бабиков, В. Ф. Головко, Оптика атмосф. и океана **18**, 765 (2005); http://spectra.iao.ru
13. Ю. А. Поплавский, В. И. Сердюков, Л. Н. Синица, А. П. Щербаков, Наука – производству **65** (9), 28 (2003).