

Регистрация спектров поглощения кластеров воды в атмосферных условиях

В. И. Сердюков, Л. Н. Синица¹⁾, Ю. А. Поплавский

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

Поступила в редакцию 25 сентября 2008 г.

После переработки 27 ноября 2008 г.

С помощью динамической методики регистрации водяного пара в метастабильной фазе проведены прямые измерения спектра поглощения кластеров воды в диапазоне $5000 - 5300 \text{ см}^{-1}$ в лабораторных условиях, близких к атмосферным. Показано, что зарегистрированное поглощение определяется, в основном, димерами воды.

PACS: 33.20.Ea, 36.40.vZ

Введение. Молекула воды играет чрезвычайно важную роль во многих сферах жизни планеты: атмосферных, биологических и химических процессах. В последние десятилетия особое внимание уделяется изучению кластеров воды, которые содержат многие особенности конденсированной фазы, однако характеризуются конечными размерами. Считается, что димеры воды играют важную роль в изменениях климата и глобальном энергетическом балансе планеты [1]. Выполнены многочисленные теоретические исследования, использующие *ab initio* и полуэмпирические расчеты (см. [2–4] и ссылки в них), в экспериментальных исследованиях широко используются два метода – спектроскопия молекулярных пучков и спектроскопия димеров в матрицах.

Спектроскопия молекулярных пучков, в основном, реализуется с лазерами микроволнового диапазона, где обеспечивается высокое спектральное разрешение, а линии димеров имеют большую интенсивность, что позволило получить обширную информацию о структуре молекулы, процессах туннелирования и внутримолекулярной динамики нижнего электронного состояния димера воды (см., например, [5]). Кластеры воды более высокого порядка зарегистрированы в сверхзвуковой струе [6], а интенсивности валентных колебаний рассчитаны в работе [2].

Спектры димера воды в инфракрасной области исследованы значительно слабее и, как правило, с низким спектральным разрешением. В работе [7] спектр $(\text{H}_2\text{O})_2$ в диапазоне $3500 - 3900 \text{ см}^{-1}$ зарегистрирован в сверхзвуковом пучке со спектральным разрешением 2 см^{-1} с использованием оптического параметрического генератора и масс-спектрометра для детектирования изменения количества димеров при коле-

бательной преддиссоциации. Более сложные комплексы воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2, 3, 4, 5$) зарегистрированы со спектральным разрешением 2 см^{-1} в области $3300 - 3800 \text{ см}^{-1}$ [6]. Только в работе [8] получен спектр поглощения димеров воды с высоким разрешением в области $3500 - 3800 \text{ см}^{-1}$, где линии мономера воды, зарегистрированные с субдоплеровским разрешением, служили в качестве частотных стандартов. Анализ полученных спектров позволил определить центры полос и спектроскопические постоянные, включая частоты туннелирования.

Колебательные переходы димера воды были зарегистрированы в Ar, N₂ и Ne матрицах при низкой температуре ($T = 4 - 10 \text{ К}$) [9–11]. 29 колебательных переходов были отнесены к димерам в спектре воды в неоновой матрице в диапазоне между 50 и 9000 см^{-1} [11]. Несмотря на значительное влияние матрицы на колебательные переходы $(\text{H}_2\text{O})_2$, полученные данные могут быть использованы для идентификации переходов димеров воды в газовой фазе, а также для описания ангармоничности внутримолекулярной потенциальной функции $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Трудности в измерении поглощения димерами воды в ближней ИК области обусловлены тремя факторами: 1) концентрация димеров воды чрезвычайно мала (менее 0.1 % концентрации мономера воды при атмосферных давлениях и температуре), 2) интенсивности обертоновых переходов в ближней ИК области очень малы, 3) поглощение димерами воды не имеет вращательной структуры при нормальных условиях, и их полосы перекрываются с сильными полосами поглощения мономера воды.

Спектрофотометрические измерения кластеров воды в лабораторных условиях при давлении водяного пара 4–41 атм и температуре 400–550 К выполнены в работе [12], где зарегистрированы ши-

¹⁾e-mail: sln@asd.iao.ru

рокие полосы поглощения в области $3400-4000\text{ см}^{-1}$ и $5000-5600\text{ см}^{-1}$.

В работе [13] поглощение димерами воды в лабораторных условиях (давление паров воды $20-98\text{ ГПа}$, длина пути $0.29-128\text{ м}$ и температура $297-342\text{ К}$) в диапазоне $5000-5600\text{ см}^{-1}$ оценивалось как остаточная величина при вычитании из измеренного поглощения рассчитанного поглощения мономера водяного пара. Позднее [14, 15] аналогичные эксперименты проведены в диапазонах $3100-4440\text{ см}^{-1}$ и $1300-1900\text{ см}^{-1}$, в которых остаточное поглощение также отнесено к димерам воды.

Натурные исследования [16] димеров воды в атмосфере в ближней ИК-области не дали положительных результатов. В работе [17] говорится о регистрации поглощения димерами воды на длинной атмосферной трассе (18.34 км) методом дифференциальной спектроскопии в полосе, расположенной в области 746 нм (13405 см^{-1}). Однако полученные в работе результаты подверглись критике [18] как не удовлетворяющие необходимому времени жизни димера и, следовательно, ширине полосы зарегистрированного поглощения. Поэтому вопрос о детектировании поглощения димерами воды в ближней ИК области в атмосферных условиях остается открытым и требует дальнейших исследований.

Нами была проведена прямая регистрация поглощения кластерами воды в атмосферных условиях в метастабильном состоянии водяного пара вблизи перехода жидкость – пар.

Эксперимент. Спектры паров воды были зарегистрированы на фурье-спектрометре IFS-125M. Широкий спектральный диапазон работы спектрометра позволил регистрировать целиком группу полос мономера воды в области $5000-5600\text{ см}^{-1}$ и корректно определять базовую линию, что особенно важно для регистрации континуального поглощения. Полная ширина аппаратной функции на полувысоте составила $10-20\text{ см}^{-1}$ в области $5000-5600\text{ см}^{-1}$, а многоходовая кювета с длиной хода луча $L=10\text{ м}$ была использована для регистрации слабого поглощения.

Спектр мономера воды в данной области определяется второй триадой взаимодействующих колебательных состояний ($\nu+\delta$ полиада). Среди этих трех полос две наиболее сильных, $\nu_2+\nu_3$ и $\nu_1+\nu_2$, определяют поглощение более 5% на 10-метровой трассе в атмосферном воздухе. Спектральное разрешение спектрометра позволяет разрешить группы спектральных линий, которые использовались для определения вариации концентрации мономера воды в кювете. Интенсивность наиболее сильных линий мономера в данной области не превышает $10^{-20}\text{ см}^2/\text{мол}$

[19], и для нашего эксперимента максимальное поглощение составило 25% на 10-метровой трассе.

Многоходовая газовая кювета объемом 2000 см^3 с длиной пути луча 10 м откачивалась, и в нее напускались пары воды при температуре $T=294.7\text{ К}$ до давления $P=15.6\text{ торр}$, что составляло 80% от давления насыщенного пара P_{sat} при данной температуре ($P=0.8P_{\text{sat}}$). После стабилизации давления в кювете, связанной со стабилизацией процессов адсорбции на стенках и зеркалах с золотыми покрытиями, в кювету медленно напускался осушенный атмосферный воздух до $P=1\text{ атм}$. Напуск атмосферного воздуха приводил к адиабатическому охлаждению среды в кювете на $2-3\text{ К}$. Поэтому содержание воды в кювете хотя и оставалось прежним, но приближалось к давлению насыщенного пара $P=0.95P_{\text{sat}}$.

Адиабатическое расширение водяного пара приводит к охлаждению газа и возникновению метастабильной фазы – переохлажденного водяного пара. Последующий переход из метастабильной фазы к стабильной происходит вследствие флуктуаций, приводящих к возникновению малых дислокаций – малых центров конденсации [20]. Эти центры включают водяные кластеры и характеризуются коэффициентом поглощения K_{cl} в отличие от коэффициента поглощения мономера воды K_m . Общее поглощение K_{sum} в метастабильной фазе представляет собой сумму поглощения мономера и кластеров воды. С течением времени температура кюветы будет приближаться к комнатной и водяной пар будет трансформироваться в стабильную фазу, что открывает возможность использовать динамику процесса и отделить мало меняющееся поглощение мономера воды от поглощения кластерами.

Мы исследовали метастабильную фазу водяного пара и использовали динамическую регистрацию спектра, позволяющую выделить поглощение кластерами воды из общего поглощения K_{sum} . Регистрация спектров проводилась с интервалом 20 мин в течение $\sim 3\text{ ч}$. после напуска. Соответственно, спектры пропускания паров воды $I_1 \dots I_8$ измерялись при различной температуре, которая изменялась от ~ 292 до $\sim 295\text{ К}$. Отличия в спектрах очень незначительны (их прозрачность варьируется менее чем на 1%). Зарегистрированные спектры содержат линейчатую структуру, принадлежащую спектру поглощения мономера воды (поглощение наиболее сильными линиями не превышает 25%), и очень малое широкополосное поглощение, которое на два порядка меньше поглощения в максимуме сильных линий. С каждой последующей регистрацией континуальная составляющая уменьшается, и через два часа послед-

ние спектры I_7 и I_8 представляют собой уже стабильную картину с линейчатой структурой, при давлении $P \approx 0.8P_{\text{sat}}$ (при $T = 295\text{ K}$). Эти спектры почти не отличаются и являются спектрами мономера воды с концентрацией димеров воды менее 0.1%.

Результаты. Для выделения спектральных особенностей, вызванных метастабильными процессами, спектры I_i , включающие поглощение мономера и кластеров воды (причем последних в разном количестве), делились на конечный спектр I_8 . Таким образом, получался относительный спектр, содержащий только поглощение, наведенное кластерами воды. Наведенное спектральное пропускание паров воды в кювете $T_i(\nu) = I_i(\nu)/I_8(\nu) = \exp(-K_{cl_i}(\nu) \times L)$, зарегистрированное в разные моменты времени, приведено на рис.1. Из рисунка видно, что в течение

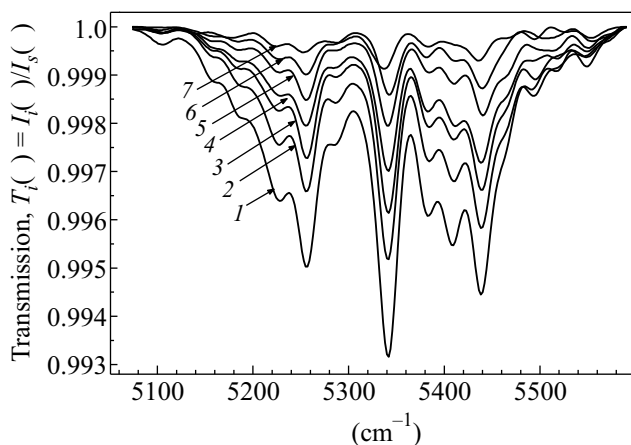


Рис.1. Наведенное пропускание водяного пара $T_i(\nu)$, зарегистрированное через 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5), 120 (6) и 140 (7) минут после напуска в кювету с парами воды сухого воздуха

эксперимента наведенное пропускание меняется более чем на порядок от 0.003 до 0.0002, а зарегистрированные спектры в области $5000-5600\text{ cm}^{-1}$ содержат три группы широких полос с центрами 5250 cm^{-1} , 5340 cm^{-1} и 5460 cm^{-1} , которые имеют выраженную структуру.

Чтобы исключить аппаратные ошибки при регистрации такого малого поглощения спектрофотометрическим методом, полученные спектры сравнивались с поглощением мономера водяного пара такой же величины. Для этого в кювете проводилось замещение 0.5% влажного воздуха таким же количеством осушенного воздуха, а спектр I_8 делился на зарегистрированный спектр I_9 , тем самым регистрировалось наведенное поглощение водяным паром, содержащееся в 0.5% объема кюветы. Анализ показывает, что спектры имеют другое распределение интенсивности, а широкополосные пики метастабиль-

ной фазы сдвинуты относительно спектра мономера на $0.5-0.8\text{ cm}^{-1}$ в область низких частот.

Зарегистрированное широкополосное поглощение в спектре водяного пара может определяться тремя факторами: поглощением тонкой пленки жидкой воды на зеркалах, поглощением кластеров воды в метастабильном состоянии и так называемым СКД-континуумом, вызванным поглощением далекими крыльями линий мономера водяного пара [15].

Чтобы выявить влияние адсорбции на зеркалах, был измерен спектр поглощения жидкой воды толщиной $10-100\text{ мкм}$. Зарегистрированная полоса поглощения жидкой воды с центром в 5190 cm^{-1} не совпадает с полосой водяного пара, а сдвинута от нее на 150 cm^{-1} в низкочастотную область спектра.

Концентрация мономера воды контролировалась по измерениям интенсивности линий мономера, находящихся вне области наведенного поглощения. Отношение сигнала к шуму при измерениях на фурье-спектрометре в этой области достигало 1000, что уверенно обеспечивало погрешность измерений интенсивности на уровне 0.5%. Концентрация мономера водяного пара остается практически неизменной в течение эксперимента (отличие концентрации мономера воды в измерениях $I_1 \dots I_8$ составило менее 1%), поэтому изменение СКД-континуума из-за поглощения далекими крыльями линий мономера водяного пара также не должно превышать 1%.

Поскольку изменение наведенного поглощения в течение эксперимента составило более 10 раз, то можно сделать вывод, что поглощение в нашем эксперименте определяется кластерами воды.

Полученный нами спектр наведенного поглощения водяного пара в метастабильном состоянии (рис.2, кривая 1) сравнивался с рассчитанным спектром поглощения димеров воды, а также со спектрами поглощения димеров, полученных в эксперименте при повышенном давлении водяного пара [12]. Расчеты спектров поглощения димеров воды, выполненные *ab initio* [3], показывают, что в области $5000-5700\text{ cm}^{-1}$ находятся четыре колебательных перехода димера воды, которые образуют две группы полос с центрами 5230 и 5350 cm^{-1} . Поглощение димера воды в исследованном нами диапазоне, рассчитанное с использованием частот и интенсивностей колебательных переходов, взятых из работы [3], приведено на рис.2. В качестве расчетного контура использовался контур Лорентца с шириной 28 cm^{-1} . Оба максимума в рассчитанном спектре хорошо совпадают с максимумами экспериментального спектра, а наличие в эксперименте третьего максимума в области 5460 cm^{-1} может

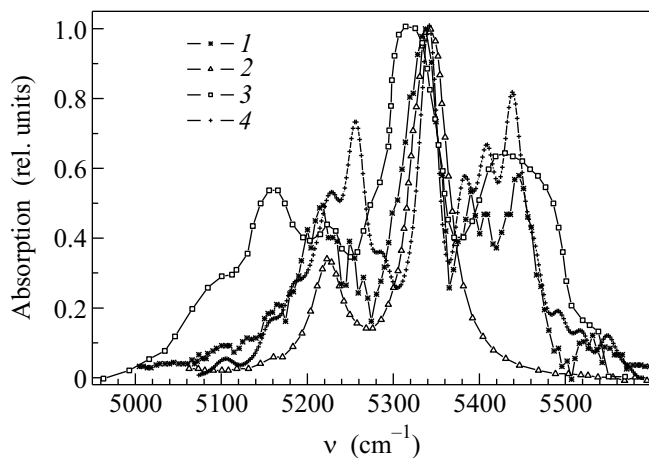


Рис.2. Нормированные спектры: 1 – наведенное поглощение водяного пара $K_{cl_1}(\nu) = -\ln[I_1(\nu)/I_8(\nu)] \times \times 1/L$, полученное в настоящей работе, 2 – рассчитанный спектр димеров водяного пара по данным работы [3], 3 – эксперимент при повышенном давлении [12], 4 – остаточное поглощение в работе [13]

свидетельствовать о наличии в среде кластеров воды более высокого порядка.

Зарегистрированный спектр хорошо коррелирует со спектром, полученным при высоком давлении водяного пара [12] (рис.2,3). Оба спектра содержат три группы полос, однако полосы, полученные при высоком давлении, более широки, кроме того, наш спектр имеет более тонкую структуру, что, по-видимому, связано с уширением полос кластеров давлением в эксперименте работы [12].

Измеренный нами спектр хорошо совпадает со спектром димера воды, полученным в работе [13] (рис.2,4), причем структуры подполос также коррелируют. Центральный пик поглощения, полученный в наших экспериментах, несколько шире пика поглощения в работе [13], но его положение лучше согласуется с центром полосы при ab initio расчетах. Отсюда можно сделать вывод, что зарегистрированное наведенное поглощение водяного пара в метастабильном состоянии, в основном, определяется димерами воды.

Спектр поглощения кластеров воды в области 5300 см^{-1} представляет собой трансформированный спектр $\nu + \delta$ полиады мономера воды. Мы провели также измерения поглощения в области $100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, где расположены связывающие колебания димера воды, которые отсутствуют у мономера. Измерения были проведены с помощью той же динамической методики регистрации наведенного поглощения водяного пара в метастабильной фазе. Наведенное поглощение имеет полосу с центром 180 см^{-1} , а его форма в дальней ИК области резко отличается от поглощения мономера воды.

Заключение. Таким образом, динамическая методика регистрации позволила провести прямые измерения спектра поглощения кластеров воды в условиях, близких к атмосферным. Согласие зарегистрированного спектра с расчетным указывает на то, что зарегистрированное поглощение определяется, в основном, димерами воды. Полученные результаты позволяют уточнить поглощение димеров в области $5000\text{--}5700\text{ см}^{-1}$ и планировать эксперимент по регистрации кластеров в реальной атмосфере, а также проводить спектроскопические исследования фазового перехода газ – жидкость.

1. H. R. Pruppacher and J. D. Klett, *Microphysics of clouds and Precipitation*, Reidel, Norwell, MA, 1978.
2. G. R. Low and H. G. Kjaergaard, *J. Chem. Phys.* **110**, 9104 (1999).
3. D. P. Schofield and H. G. Kjaergaard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3100 (2003).
4. L. H. Coudert and J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **130**, 86 (1988).
5. H. A. Harker, F. N. Keutsch, C. Leforestier et al., *Mol. Phys.* **105**, 497 (2007).
6. F. Huisken, M. Kaloudis, and A. Kulcke, *J. Chem. Phys.* **104**, 17 (1996).
7. R. Page, J. G. Frey, Y. R. Shen et al., *Chem. Phys. Letters* **106**, 373 (1984).
8. Z. S. Huang and R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **91**, 6613 (1989).
9. J. P. Perchard, *Chem. Phys.* **266**, 109 (2001).
10. J. P. Perchard, *Chem. Phys.* **273**, 317 (2001).
11. Y. Bouteiller and J. P. Perchard, *Chem. Phys.* **305**, 1 (2004).
12. А. В. Поберовский, Сб. трудов: *Проблемы физики атмосферы*, Ленинградский университет им. Жданова **13**, 1976, стр. 81.
13. I. V. Ptashnik, K. M. Smith, K. P. Shine et al., *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **130**, 2391 (2004).
14. D. J. Paynter, I. V. Ptashnik, K. P. Shine et al., *Geophys. Research Lett.* **34**, L12808 (2007).
15. I. V. Ptashnik, *JQSRT* **109**(5), 831 (2008).
16. C. Hill and R. L. Jones, *J. Geophys. Res.* **105**, 9421 (2000).
17. K. Pfeilsticker, A. Lotter, C. Peters et al., *Science* **300**, 2078 (2003).
18. M. A. Suhm, *Science* **304**, 823 (2004).
19. L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe et al., *JQSRT*, **96**(2), 139 (2005).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, Учеб. пособ. для вузов, в 10 т.; Е. М. Лифшиц Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, 2-е изд., испр. М.: Физматлит, 2001.