

К расчету концентрации димеров воды в атмосфереА.В. Гелиев^{1,2}, М.А. Кудров¹, А.И. Курочкин¹, К.И. Малюткина¹, Ю.Е. Маркачев²¹Московский физико-технический институт (государственный университет)²Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского

Пары воды, находящиеся в атмосфере Земли, ответственны за преобладающую часть поглощаемого планетой излучения [1]. Существование избыточного поглощения излучения атмосферным водяным паром в ближнем ИК диапазоне (необъяснимого при учете отдельных молекул воды) по данным [2] объясняется присутствием в атмосфере кластеров воды – димеров. На основе предложенной кинетической модели образования и разрушения димеров воды в условиях термодинамического равновесия, рассчитываются равновесные концентрации димеров и мономеров в зависимости от температуры и давления паров воды.

Скорость образования димеров имеет вид [3]:

$$dn_2/dt = K_f n_1^2 n_M - K_r n_2 n_M. \quad (1)$$

Здесь n_1 , n_2 , n_M – концентрации мономеров, димеров и третьих частиц (молекул атмосферы), K_f и K_r – константы скоростей прямой и обратной реакций. В состоянии равновесия получаем связь концентраций димеров и мономеров:

$$n_2/n_1^2 = K_f/K_r = K_p kT = VN_2/N_1^2 = V\alpha_2/(N_\Sigma \alpha_1^2) \Rightarrow \alpha_2 = \alpha_1^2 PK_p. \quad (2)$$

В (2) $K_f/K_r = K_p kT$, где $K_p = VZ_2/(kTZ_1^2)$ – константа равновесия реакции димеризации, зависящая от статистических сумм димера Z_2 и мономера Z_1 воды; N_1 , N_2 – количество мономеров и димеров, $N_\Sigma = N_1 + N_2$; $\alpha_1 = N_1/N_\Sigma$ – мольная доля мономеров, $\alpha_2 = N_2/N_\Sigma$ – мольная доля димеров, P – давление водяного пара, V – исследуемый объем водяного пара. Для расчета статической суммы димера использовались три модели, затем на основе принятых моделей определялась температурная зависимость константы равновесия и проводилась ее верификация [4].

В первой модели все колебательные моды димера воды рассматриваются в рамках модели гармонического осциллятора. Вторая модель учитывает ангармонический характер колебательной степени свободы, соответствующей растяжению О-О – связи димера [1]. Последняя модель допускает возможность свободного вращения молекул воды в димере как предельного случая крутильных колебаний с характеристическими температурами $\theta_1 = 127$ К, $\theta_2 = 148$ К и $\theta_3 = 155$ К. Вращательное движение димера как целого описывается

моделью жесткого ротатора. Необходимые значения моментов инерции и энергии диссоциации димера были взяты из спектроскопических измерений [1].

Полученная температурная зависимость константы равновесия реакции димеризации, определенная с учетом ангармонизма О-О – связи описывает экспериментальный результат в пределах погрешности измерений [5]. Например, в [5] эта величина при температуре 300 К составляет $5 \cdot 10^{-2}$ атм⁻¹, что близко к расчетному в работе значению $5.4 \cdot 10^{-2}$ атм⁻¹. Модель гармонического осциллятора приводит к результату для константы равновесия, отличающемуся от ангармонической модели на 13%. Значение K_p , полученное с помощью модели со свободным вращением молекул воды в димере с данными работы [5] не коррелирует, что свидетельствует о несостоятельности такого приближения для димера воды.

Литература

1. *Третьяков М.Ю. [и др.]* Димер воды и атмосферный континуум. – УФН. – 2014. – Т. 184. – № 11. – С. 1199-1215.
2. *Saykally R.J [et. al.]* The water dimer I: Experimental characterization. – Chem. Phys. Lett. – 2015. – V. 633 – P. 13-26.
3. *Артюхин А.С., Егоров Б.В., Забабурин Е.А. [и др.]* Кинетика формирования ультралегкой фракции нейтральных и заряженных кластеров в газодинамических потоках летательного аппарата. – ХФ. – 2004. – Т. 26. – С. 28-46.
4. *Leforestier C.* Water dimer equilibrium constant calculation: a quantum formulation including metastable states. – J. Chem. Phys. – 2014. – V. 140. – N 7. – 74106 p.
5. *Ptashnik I.V., Smith K.M., Shine K.P., Newnham D.A.* Laboratory measurements of water vapour continuum absorption in spectral region 5000–5600cm⁻¹: Evidence for water dimers. – Q.J.R. Meteorol. Soc. – 2004. – V. 130 – P. 2391-2408.