

03;07

Сечение поглощения дальнего инфракрасного излучения кластеризованным водяным паром

© Д.Ю. Дубов, А.А. Востриков

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
E-mail: molebin@itp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 4 августа 2009 г.

С использованием гибкой поляризуемой модели выполнено молекулярно-динамическое моделирование ансамбля молекул воды. В приближении дипольного осциллятора рассчитаны сечения поглощения дальнего ИК-излучения водяным паром в зависимости от степени его кластеризации. Показано, что поглощение либрационными колебательными модами наблюдается уже для кластеров размером около десятка молекул и сдвигает поглощение в сторону максимума спектра теплового излучения Земли.

Вклад водяного пара в парниковый эффект в атмосфере Земли по разным оценкам составляет от 40 до 95%. Несмотря на столь доминирующую роль, ряд вопросов, касающихся участия воды в атмосферных радиационных процессах, остаются до сих пор открытыми. Отчасти это связано с высокой оптической активностью различных степеней свободы и большими значениями колебательных квантов и вращательных постоянных молекулы H_2O . Не менее важно и то, что вода, единственная из основных „парниковых“ компонент, находится в атмосфере в различных агрегатных состояниях, в том числе и в виде наночастиц конденсированной фазы (кластеров). Разными авторами делаются неоднозначные выводы о вкладе кластеров воды в радиационный баланс атмосферы [1–3]. Нет окончательных ответов ни на вопрос о концентрации кластеров, ни на вопрос об их „парниковой“ активности.

Рассчитывая оптические характеристики кластеров, чаще всего их сопоставляют с аналогичными свойствами жидкой воды и льда. Однако наибольший интерес представляет сравнение кластеров с мономерной (парофазной) компонентой, поскольку именно такое сравнение позволяет судить о позитивном или негативном влиянии формирования кластеров на парниковый эффект. Сложность такого сравнения связана,

по-видимому, со значительными различиями между традиционными методами расчета оптических свойств, используемых для молекул и для кластеров. В данной работе методом классической молекулярной динамики в рамках единой модели рассчитаны спектры поглощения в дальнем ИК-диапазоне спектра ($10\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) систем парофазных молекул воды, а также систем, содержащих кластеры. Соответственно прямым образом прослеживается изменение спектров при формировании кластеров.

В расчетах использован гибкий поляризуемый потенциал SWFLEX-ISO [4], выбранный из примерно полутора десятков потенциалов на основании сравнения результатов тестовых расчетов спектра поглощения димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ с данными моделирования более высокого уровня (*ab initio*, QM/MD [5]). В модели SWFLEX-ISO молекула воды представляется четырехцентровой системой, включающей в себя атом кислорода, атомы водорода и фиктивную (*dummy*) заряженную частицу с нулевой массой, расположенную на биссектрисе угла Н–О–Н и обеспечивающую правильные значения дипольного и квадрупольного моментов изолированной молекулы. Поляризуемость молекулы во внешнем поле имитируется дополнительной заряженной частицей, связанной гармоническим потенциалом с фиктивной. Учет поляризуемости обеспечивает применимость модели для описания систем как свободных, так и связанных молекул [4], однако увеличивает время расчета из-за необходимости минимизации энергии (самосогласования) системы. 125 молекул воды размещались в кубическом боксе с периодическими граничными условиями. Все расчеты проведены для канонического ансамбля частиц при температуре 320 К. При моделировании и анализе его результатов использовался комплекс программ GROMACS [6]. Предварительно система приводилась к термодинамически равновесному состоянию методом ланжевеновской динамики с константой трения 0.1 ps^{-1} . Степень равновесия системы контролировалась по мере приближения распределения кластеров по размерам к стационарному, что вследствие относительно высокой температуры происходило довольно быстро. Считалось, что две молекулы образуют кластер, если минимальное расстояние между двумя атомами разных молекул меньше 0.26 nm . Приведение системы к равновесию занимало от 10 000 до 15 000 ps. Основное моделирование выполнялось методом ньютоновской динамики в термостате Ноуэ–Хувера с постоянной связи 0.1 ps . Шаг интегрирования составлял 0.5 fs , полное время основного моделирова-

ния — 5000 ps. Для расчета сечений использовалась траектория при последней тысяче пикосекунд счета.

В теории линейного отклика сечение $\sigma_0(\omega)$ поглощения электромагнитного излучения частицей в дипольном приближении связывается с Фурье-образом автокорреляционной функции (АКФ) квантового оператора дипольного момента [7]:

$$\sigma_0(\omega) = \frac{2\pi\omega}{3\hbar c} [1 - \exp(-\hbar\omega/kT)] \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \overline{\hat{\mathbf{M}}(0) \cdot \hat{\mathbf{M}}(t)}.$$

Здесь ω — круговая частота, T — температура системы, $\hat{\mathbf{M}}$ — оператор дипольного момента частицы. При аппроксимации квантовой АКФ ее классическим аналогом применялась поправка в виде „стандартной аппроксимации“ [8], согласно которой отношение квантовой и классической АКФ принимается равным $2/[1 + \exp(-\hbar\omega/kT)]$. Итоговое выражение для расчета сечения поглощения имеет вид [5,9]

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega \tanh(\hbar\omega/2kT)}{3\hbar c} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \overline{\mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t)},$$

где \mathbf{M} — полученная в молекулярно-динамическом расчете величина вектора полного дипольного момента системы. При вычислении Фурье-образа АКФ (спектра мощности) применялся метод усреднения модифицированных периодограмм (метод Уэлча), позволяющий снизить дисперсию спектра за счет уменьшения его спектрального разрешения [10]. В качестве весовой функции выбиралось окно Хэннинга.

Степень кластеризации варьировалась размерами кубического бокса (численной плотностью молекул). В максимальном боксе с ребром 32 nm плотность составила $3.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, что примерно в 1.5 раза выше, чем плотность насыщенного пара при 320 K. При таких пере-сыщениях функция распределения кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ по размерам для малых n падает с ростом n экспоненциально, и малая система, где невозможно формирование закритических кластеров, остается практически парофазной. В расчете доля (относительная концентрация) димеров составила всего 0.16%. Это согласуется с результатами *ab initio* расчетов [11], в которых при 292.4 и 298.15 K были получены доли димеров 0.075 и 0.0954%, что при аррениусовской экстраполяции для 320 K дает величину 0.22%.

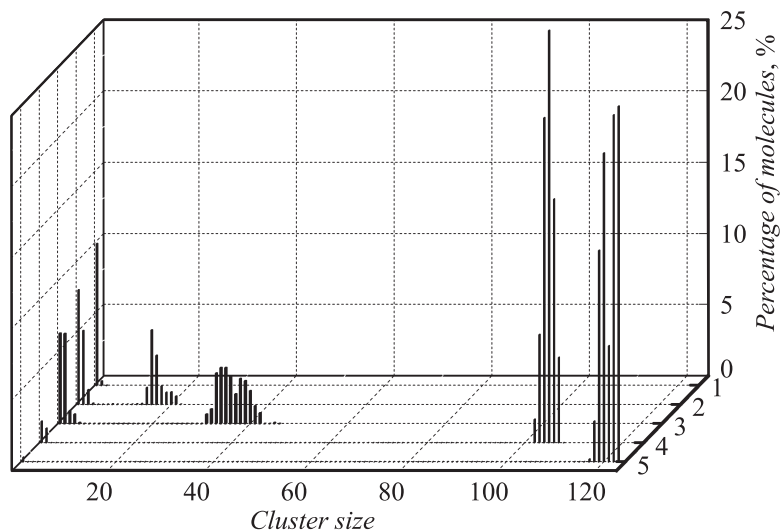


Рис. 1. Распределение молекул по кластерам различного размера, усредненное за 500 ps.

Уменьшение размера бокса при сохранении полного числа молекул сопровождается ростом плотности (пересыщения) и приводит к увеличению доли молекул в кластерах и среднего размера последних. На рис. 1 показано распределение молекул по кластерам $(\text{H}_2\text{O})_n$ усредненное за 500 ps. Расчеты выполнены для систем с плотностями $3.8 \cdot 10^{18}$ (гистограмма 1), $3.1 \cdot 10^{19}$ (2), $4.6 \cdot 10^{19}$ (3), $6.4 \cdot 10^{19}$ (4) и $9.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (5), ниже эти системы обозначены как системы 1–5. Для наглядности доля молекул в газовой фазе ($n = 1$) уменьшена в 10 раз. Видно, что с ростом плотности вначале уменьшается скорость падения функции в области малых кластеров и растет доля димеров и тримеров. Затем в области средних размеров формируется куполообразная зависимость, которая постепенно сужается и смещается в сторону больших размеров. Наконец, в системе формируется один большой кластер слабо флуктуирующего размера (системы 4 и 5). Доля молекул в паровой фазе при этом монотонно падает. Интересно, что подобные бимодальные распределения кластеров по размерам наблюдаются и при гомогенной конденсации в сверхзвуковой струе [12].

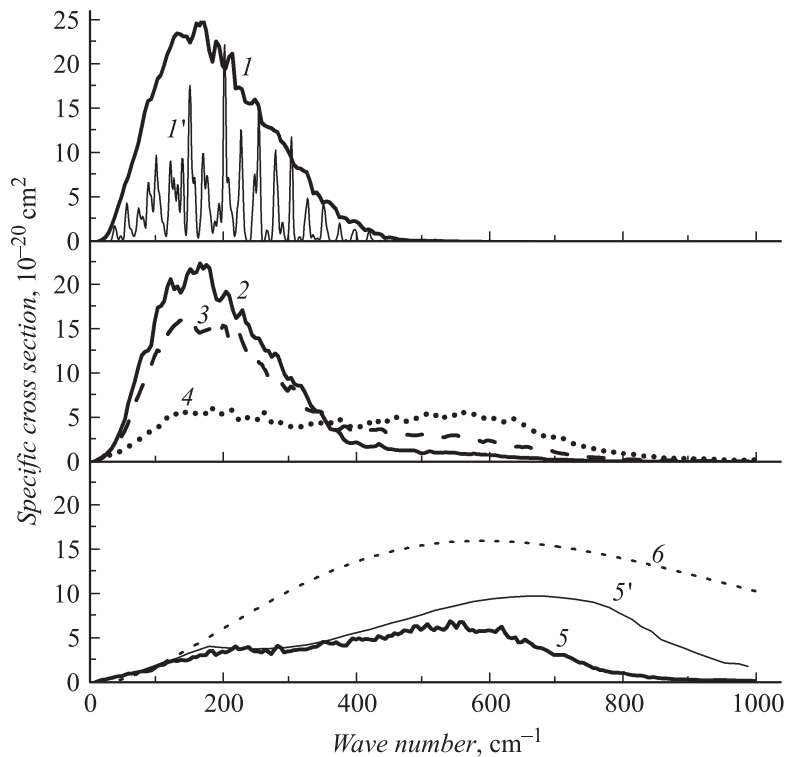


Рис. 2. Удельные (в расчете на одну молекулу) сечения поглощения ИК-излучения кластеризованным водяным паром. Планковский спектр при 300 К (6) приведен в произвольных единицах.

Полученные в расчетах сечения поглощения ИК-излучения показаны на рис. 2. Кривые 1–5 соответствуют тем же системам, что и на рис. 1. В исследованном диапазоне волновых чисел $\nu \leq 1000 \text{ cm}^{-1}$ поглощение паровой фазой связано прежде всего с вращательными переходами [13], основные линии которых лежат в интервале $50\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$. При $\nu \geq 450 \text{ cm}^{-1}$ поглощение сильно ослабевает, однако остается существенным для радиационного баланса в атмосфере вплоть до $760\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$. Рассчитанное сечение поглощения при плотности $3.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (кривая 1) вполне воспроизводит форму эксперимен-

тального сечения поглощения ненасыщенным водяным паром, которое показано на рис. 2 кривой I' (для наглядности линии экспериментального спектра, взятые из базы HITRAN [13], искусственно уменьшены в 20 раз и уширены до $\Delta\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$). Отметим, что абсолютная величина поглощения излучения паровой фазой в расчете оказалась значительно ниже экспериментальной: полные интегралы сечений в диапазоне $0-1000 \text{ cm}^{-1}$ различаются почти в 5 раз. При кластеризации пара вначале появляется длинный хвост поглощения в области больших волновых чисел, а с ростом размера кластеров наблюдается переход к сечению поглощения воды, которое показано на рис. 2 кривой $5'$ [5]. Заметим, что сохранение максимума около 200 cm^{-1} в кластеризованных системах лишь отчасти вызвано несколькими остающимися в паровой фазе молекулами. Большой вклад в него вносят замороженные трансляции кластеризованных молекул. Правый максимум сечения, как и в жидкой воде, связан с поглощением излучения либрационными колебательными модами молекул в кластерах.

Из полученных результатов следует, что в данном спектральном диапазоне связывание молекул воды в кластер приводит к уменьшению поглощения ИК-излучения: например, интегральное сечение поглощения системой, содержащей один большой кластер (система 5) при $0-1000 \text{ cm}^{-1}$ составляет всего 60% от сечения поглощения паровой фазой системы 1. Однако при сопоставлении рассчитанных сечений со спектром теплового излучения Земли (на рис. 2 планковский спектр теплового излучения черного тела $E(\nu)$ при 292 К показан кривой б) видно, что широкий высокочастотный континуум либрационных мод, который наблюдается уже для кластеров размером около десятка молекул, сдвигает поглощение в сторону максимума энергетического спектра теплового излучения и, в частности, к окну прозрачности атмосферы $760-1000 \text{ cm}^{-1}$. Такой сдвиг, очевидно, должен учитываться при определении участия кластеров воды в парниковом эффекте. Грубо оценить эффективность поглощения теплового излучения Земли системами 1–5 можно, если проинтегрировать спектральные сечения $\sigma(\nu)$ с весом, пропорциональным $E(\nu)$. При такой свертке оптическая эффективность кластеризованной системы 5, например, оказывается в 3 раза выше, чем парофазной системы 1.

Выполненные расчеты показали, что делать окончательные выводы об ослаблении эффективности поглощения теплового излучения и „антипарниковом“ эффекте кластеров воды [2], по-видимому, преждевременно. Наблюдаемое в кластеризованном паре сильное ослабление

сечения поглощения ниже 400 cm^{-1} может с избытком компенсироваться поглощением в более важной коротковолновой части спектра, где поглощение паровой фазой практически отсутствует.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 07-02-00825 и 09-03-00454).

Список литературы

- [1] *Vaida V., Kjaergaard H.G., Feierabend K.J.* // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2003. V. 22. P. 203–219.
- [2] *Чуканов В.Н., Галашев А.Е.* // *ДАН.* 2008. Т. 421. С. 786–789.
- [3] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Дроздов С.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2008. Т. 34. В. 5. С. 87–94.
- [4] *van Maaren P.J., van der Spoel D.* // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 2618–2626.
- [5] *Lee M.-S., Baletto F., Kanhere D.G., Scandolo S.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. P. 214506-1–5.
- [6] *Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E.* // *J. Chem. Theor. Comput.* 2008. V. 4. P. 435–447.
- [7] *Gordon R.G.* // *Adv. Magn. Reson.* 1968. V. 3. N 1. P. 1–42.
- [8] *Ramirez R., Lope-Ciudad T., Kumar P.P., Marx D.* // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. P. 3973–3983.
- [9] *Guillot B.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 1543–1551.
- [10] *Сергиенко А.Б.* Цифровая обработка сигналов. СПб.: Питер, 2002.
- [11] *Dunn M.E., Pokon E.K., Shields G.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 2647–2653.
- [12] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю.* // *ЖЭТФ.* 2006. Т. 125. № 2. С. 222–232.
- [13] *Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A. et al.* // *JQSRT* 2009. V. 110. P. 533–572.