

В.И. Стариков, Ю.Д. Копытин

Анализ возможностей использования радиационного возбуждения молекул водяного пара для управления термодинамикой фазовых переходов

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 20.04.2000 г.

Исследована эффективность нелинейного механизма изменения потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул H₂O за счет радиационного возбуждения колебательно-вращательных переходов. Показано, что соответствующие этому механизму кратковременные изменения вириальных коэффициентов в уравнении состояния неидеального газа способны обеспечить переброску затравочных атмосферных ядер через зону запретных размеров в область конденсационно-активных капель, инициируя тем самым значительно превышающий по энергетике макропроцесс снятия избыточного прессыщения в среде при фазовых переходах.

Введение

Весьма актуальным является поиск новых пусковых механизмов управления макроэнергетическими процессами в атмосфере, включая образование осадков, с использованием дистанционных мощных электромагнитных воздействий. Последнее становится принципиально возможным, благодаря успехам в смежных областях фундаментальных исследований, разработке технологий создания и использования в атмосфере высокоэнергетичных лазеров и других источников электромагнитного излучения, физики низкотемпературной плазмы и термодинамики фазовых переходов [1–4].

При изучении взаимодействия интенсивного лазерного излучения с веществом большой интерес представляет возможность фотостимулирования фазовых переходов вещества из одного агрегатного состояния в другое. В отличие от известных фотохимических механизмов генерации затравочных ядер конденсации изменение положения кривой сосуществования двух фаз, в частности, может быть вызвано нелинейностью Ван-дер-Ваальсова взаимодействия молекул или атомов при их возбуждении светом, механизм которой обсуждался в работах [5–7].

В данной статье рассмотрена эффективность электромагнитных механизмов инициирования фазовых переходов путем моделирования процессов изменения потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул H₂O за счет радиационного возбуждения соответствующих колебательно-вращательных переходов.

1. Исходная система нелинейных уравнений и соотношений для моделирования фазовых переходов при электромагнитном воздействии

Известно, что в реальной атмосфере процессы образования жидкокапельной фазы реализуются в основном в результате конденсации на затравочных частицах приме-

сей – водных растворов солей с минимальным размером, зависящим от давления насыщенных паров в среде и физико-химических свойств материала частиц. Соответствующие основные нелинейные уравнения процесса с учетом радиационного возбуждения молекул водяного пара имеют следующий вид:

$$dr/dt = D(\rho_v/\rho_w) (\delta/r); \tag{1}$$

$$(1 - \delta)/(1 - \delta_0) = 1 + bx - cx^3; \tag{2}$$

$$\delta = (p_\infty/p_r - 1), \delta_0 = (p_\infty/p_0 - 1), x = 1/r; \tag{3}$$

$$V p_0/RT = 1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + \dots, \tag{4}$$

$$B(T) = b_0 B^*(T^*, t^*), \quad C(T) = b_0^2 C^*(T^*, t^*),$$

$$T^* = kT/\epsilon, \quad t^* = 8^{-1/2} \mu^2/\epsilon\sigma^3, \tag{5}$$

$$V^{St} = (4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]) - (2\cos\theta_a \cos\theta_b - \sin\theta_a \sin\theta_b \cos(\varphi_a - \varphi_b))\mu_a\mu_b/r^3, \tag{6}$$

$$\tilde{\mu}_z^v(n) = \sum_\alpha \Phi_\alpha \tilde{\mu}_\alpha^e(n) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \{\Phi_\alpha, J_\beta J_\gamma\}^{\alpha,\beta,\gamma} \tilde{M}_2(n); \tag{7}$$

$$\eta(n, J) = \left(\frac{\mu(n, J)}{\mu(n=0, J=0)} \right)^4 > 1. \tag{8}$$

Здесь (1) – уравнение конденсационного роста капель; (2) – выражение для нахождения δ_r – прессыщения у поверхности ядра конденсации радиуса r ; $p_0(T, I)$, $p_r(T, I)$ – функционально (нелинейно) зависящие от интенсивности возмущающей радиации (например, от интенсивности лазерного излучения) давления насыщенных паров над плоской поверхностью воды и у поверхности ядра соответственно; $b = 2\sigma_p (R_p T \rho_p)^{-1}$; $c = A_1 m$; σ_p , ρ_p – поверхностное натяжение и плотность раствора; m – масса ядра; c – ак-

тивность ядра конденсации; r – радиус ядра; R_n , T – газовая постоянная и температура пара; A_1 – коэффициент, учитывающий понижение давления за счет молекул растворенного вещества; p_∞ – давление насыщенных паров; (4) – общий вид вириального уравнения состояния водяного пара как неидеального газа; V , R , $B(T)$ и $C(T)$ – объем, универсальная газовая постоянная, второй и третий вириальные коэффициенты соответственно. Возможен переход к двухпараметрическим уравнениям Ван-дер-Ваальса типа:

$$(p_0 + a/V)(V - b) = RT; \quad B(T) = b - a/RT; \quad C(T) = b^2, \quad (9)$$

a и b – эмпирические параметры, связанные с вириальными коэффициентами $B(T)$ и $C(T)$; (6) – модельный потенциал Штокмайера [8], описывающий межмолекулярное взаимодействие; ε и σ – параметры потенциала Ленарда – Джонса; μ_a , μ_b – дипольные моменты молекул a и b . Значения параметра $\eta > 1$ в (8) показывают увеличение диполь-дипольных сил притяжения при изгибно-вращательном возбуждении соответствующих переходов в молекуле воды, и значения $\eta < 1$ свидетельствуют об их уменьшении.

Таким образом, в соответствии с (1)–(9) для исследования влияния колебательно-вращательных возбуждений на уравнение состояния водяного пара и гетерогенную конденсацию необходимо исследовать, прежде всего, зависимость дипольного момента молекулы от колебательных и вращательных квантовых чисел.

2. Расчет нелинейности дипольного момента и межмолекулярного потенциала для возбужденных состояний молекул H_2O

В молекулярной колебательно-вращательной спектроскопии молекулу H_2O относят к жестким молекулам, т.е. к таким, в которых происходит колебание большой амплитуды. В данном случае это изгибное («bending») или деформационное колебание, связанное с изменением угла $\angle HOH$. Подробно эти вопросы рассмотрены в монографии [8].

Исследуются [7], во-первых, поведение эффективного дипольного момента молекулы H_2O в различных изгибно-вращательных состояниях $(n, J) = (n \equiv v_2, J, K_a, K_c)$ (J, K_a, K_c – вращательные квантовые числа) и, во-вторых, влияние изменений дипольного момента в этих состояниях на некоторые термодинамические характеристики водяного пара.

Рассмотрены вариации (при изгибно-вращательном возбуждении) вириальных коэффициентов и связанных с ним коэффициентов Ван-дер-Ваальса, а также Джоуля – Томпсона, коэффициента диффузии в смесях водяного пара с неполярными газами.

А. Эффективный дипольный момент

Среди колебательных видов возбуждения наиболее сильно изменяют конфигурацию молекулы возбуждение деформационного (изгибного) колебания и вращение молекулы вокруг оси, соответствующей наименьшему моменту инерции.

Вычисление зависимости дипольного момента H_2O от изгибно-вращательных состояний проведено на основе соотношений для эффективного оператора дипольного момента для жестких молекул типа H_2X , полученных в [10]. Эффективный оператор дипольного момента, с точ-

ностью до второй степени для вращательных операторов, имеет вид (7). Здесь Φ_α – направляющие косинусы, связывающие ось Z пространственной системы координат и молекулярную систему осей, J_β , J_γ ($\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$) – компоненты оператора полного углового момента в молекулярной системе осей, фигурными скобками обозначен антикоммутатор, а индексом ν обозначены колебательные квантовые числа, связанные с колебанием малой амплитуды. Выбор молекулярной системы осей такой же, как в работе [10]. Для параметров ${}^\nu \tilde{\mu}_\alpha^e(n)$ и ${}^{\alpha, \beta, \gamma} \tilde{M}_2(n)$ в [10] получены выражения

$${}^\nu \tilde{\mu}_\alpha^e(n) = \mu_\alpha^e(n) + \sum_{k \neq 2} \left(v_k + \frac{1}{2} \right) \times \left\{ \frac{1}{2} \mu_\alpha^{kk}(n) - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\mu_\alpha^i(n) \phi_{kk}(n)}{\omega_i} - \sum_i \frac{\tilde{\Phi}_{kk}(ns) \mu_\alpha^e(sn)}{\Omega_{sn}} \right\}, \quad (10)$$

$${}^{\alpha, \beta, \gamma} \tilde{M}_2(n) = 2 \sum_s \frac{B_\beta(ns) \mu_\alpha^e(sn)}{\Omega_{ns}} \delta_{\beta\gamma} - \sum_k \frac{B_k^{\beta\gamma}(n) \mu_\alpha^k(n)}{\omega_k} + S_{111}^{(n)} \sum_\delta \varepsilon_{\beta\delta\gamma} (\delta_{\alpha\gamma} \mu_\beta^e(n) - \delta_{\alpha\beta} \mu_\gamma^e(n)). \quad (11)$$

В этих выражениях

$$f(nm) = \langle \psi_n(\rho) | f(\rho) | \psi_m(\rho) \rangle, f(n) = f(nn); \quad \Omega_{nm} = E_n - E_m, \quad (12)$$

$f(\rho)$ – функции двух типов: первый тип – функции $\phi(\rho)$ – определяются видом колебательно-вращательного гамильтониана нежесткой молекулы, который выбран в соответствии с [11], второй тип – функции $\mu(\rho)$ – моделируют поверхность дипольного момента молекулы (ρ обозначает координату изгибного колебания из [11]). Таким образом, для численного определения коэффициентов ${}^\nu \tilde{\mu}_\alpha^e(n)$ и ${}^{\alpha, \beta, \gamma} \tilde{M}_2(n)$ необходимо знать: 1) функции $f(\rho)$, 2) энергии E_n и волновые функции $\psi_n(\rho)$, связанные с изгибным колебанием большой амплитуды. Вид функций $\phi(\rho)$ приведен в работах [11–13]; для вычисления $\phi(\rho)$, связанных с моделированием внутримолекулярной потенциальной функции, использовались силовые параметры из [13]. Энергии E_n и волновые функции $\psi_n(\rho)$ были найдены численным интегрированием соответствующего уравнения Шредингера [11] методом Нумерова – Кули [14], в котором функция $V_0(\rho)$, определяющая сечение потенциала молекулы вдоль координаты ρ , была выбрана в форме

$$V_0(\rho) = f_{\alpha\alpha} \rho^2 + h(1 + f_{\alpha\alpha} \rho_e^2 / h^2) / (1 + h \rho^2 / f_{\alpha\alpha} \rho_e^4), \quad (13)$$

в которой $f_{\alpha\alpha} = 12857,902 \text{ см}^{-1}$, $h = 10960,76 \text{ см}^{-1}$ и $\rho_e = 1,82083 \text{ рад}$. Параметр h определяет барьер к линейной конфигурации молекулы. Численное интегрирование уравнения Шредингера дает для частот $\Omega_{n0} = E_n - E_0$ следующие значения (в см^{-1}):

Частоты	Вычисленные	Экспериментальные
Ω_{10}	1593,4	1594,8
Ω_{20}	3151,4	3151,5
Ω_{30}	4666,3	4666,6
Ω_{40}	6142,0	6134,3

Параметр $S_{111}^{(n)}$ для каждого n вычислялся в соответствии с формулой из [15]. Наконец, функции $\mu_{\alpha}^e(\rho)$, $\mu_{\alpha}^1(\rho)$ и $\mu_{\alpha}^3(\rho)$ из разложения

$$\mu_{\alpha}(\rho, q) = \mu_{\alpha}^e(\rho) + \sum_i \mu_{\alpha}^i(\rho) q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu_{\alpha}^{ij}(\rho) q_i q_j + \dots \quad (14)$$

молекулярных компонент μ_{α} дипольного момента в ряд по безразмерным координатам q_i , описывающим колебания малой амплитуды, были выбраны в форме

$$\mu_x^{\sigma}(\rho) = a_1 \sin(\rho/2) + a_2 \sin^2(\rho/2) + a_3 \sin^3(\rho/2), \quad (15)$$

$$\mu_z^3(\rho) = b_1 \cos(\rho/2) + b_2 \cos^2(\rho/2) + b_3 \cos^3(\rho/2) \quad (16)$$

(здесь σ обозначает e или 1). Параметры a_i и b_i ($i = 1, 2, 3$) определены в [10].

Для параметров $\mu_{xx}^{kk}(n)$ были использованы значения: $\mu_{xx}^{11}(n) = 9 \cdot 10^{-3}$ Д, $\mu_{xx}^{33} = -7 \cdot 10^{-3}$ Д (для всех n). В табл. 1 для $n = 0, 1, \dots, 4$ представлены вычисленные коэффициенты ${}^v\tilde{\mu}_{\alpha}^e(n)$ и ${}^{\alpha\beta\gamma}\tilde{M}_2(n)$.

Т а б л и ц а 1

Вычисленные значения параметров ${}^v\tilde{\mu}_{\alpha}^e(n)$ и ${}^{\alpha\beta\gamma}\tilde{M}_2(n)$ для молекулы H_2O (в Д)

Параметр	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
${}^{v=0}\tilde{\mu}_{\alpha}^e(n)$	-1,8543	-1,8255	-1,7907	-1,7475	-1,6910
${}^{x,xx}\tilde{M}_2(n)$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
${}^{x,yy}\tilde{M}_2(n)$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$
${}^{x,zz}\tilde{M}_2(n)$	$-0,9 \cdot 10^{-3}$	$-1,5 \cdot 10^{-3}$	$-2,4 \cdot 10^{-3}$	$-4,4 \cdot 10^{-3}$	$-10 \cdot 10^{-3}$
${}^{y,xy}\tilde{M}_2(n)$	$-1,7 \cdot 10^{-4}$	$-2,0 \cdot 10^{-4}$	$-2,3 \cdot 10^{-4}$	$-2,6 \cdot 10^{-4}$	$-3,1 \cdot 10^{-4}$
${}^{z,xz}\tilde{M}_2(n)$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$

При вычислении для коэффициентов a_i и b_i из формул (15), (16) и приведенных в [10] использовался множитель 0,9916 для того, чтобы достичь наилучшего согласия с экспериментальными значениями для дипольного момента, полученными для малых значений изгибно-вращательных квантовых чисел.

Б. Эффективный дипольный момент в изгибно-вращательном состоянии

Представленные в табл. 1 параметры ${}^v\tilde{\mu}_{\alpha}^e(n)$ и ${}^{\alpha\beta\gamma}\tilde{M}_2(n)$ позволяют вычислить средние значения дипольного момента как матричного элемента

$$\mu(n, J) = \mu(n, J, K_a, K_c) = \langle \Psi_{\text{rot}}^{(n)}(J, K_a, K_c) | \tilde{\mu}_x(n) | \Psi_{\text{rot}}^{(n)}(J, K_a, K_c) \rangle \quad (17)$$

от молекулярно-фиксированной x -компоненты эффективного дипольного момента. Из симметричных свойств следует, что для молекулы H_2O только $\langle \Psi_{\text{rot}}^{(n)}(J, K_a, K_c) | \tilde{\mu}_x(n) | \Psi_{\text{rot}}^{(n)}(J, K_a, K_c) \rangle \neq 0$.

Коэффициенты $C_k^{(n)}$ из разложения для вращательной волновой функции $|\Psi_{\text{rot}}^{(n)}(J, K_a, K_c)\rangle = \sum_k C_k^{(n)} |J, K, \Gamma\rangle$

были вычислены посредством диагонализации матрицы эффективного вращательного гамильтониана $H^{(n)}$ для серии изгибных колебательных состояний ($0 \leq n \leq 4$) с $n = 0, \dots, 4$ ($|J, K, \Gamma\rangle$ – вращательные симметризованные функции жесткого волчка, символ Γ определяет тип симметрии). Форма вращательного гамильтониана $H^{(n)}$ представлена в работе [16], параметры гамильтониана были определены методом наименьших квадратов в подгонке к экспериментальным уровням энергий молекулы воды. Значения дипольного момента $\mu(n, J)$ были определены для $n \leq 4$ и $J \leq 14$.

В табл. 2 проведено сравнение вычисленных значений $\mu(n, J)$ $n = 0$ и $J \leq 2$ с экспериментальными значениями μ_{Shostak} , найденными в штарковских измерениях, и со значениями μ_{MORVID} , вычисленными в вариационных расчетах Менгелем и Енсенем, (значения μ_{Shostak} и μ_{MORVID} взяты из работы [17]). Результаты хорошо коррелируют и подтверждают правильность выбранной модели для поверхности дипольного момента молекулы.

Т а б л и ц а 2

Вычисленные и экспериментальные значения дипольного момента молекулы H_2O , Д

$(v_1 n \equiv v_2 v_3) J K_a K_c$	μ_{Shostak}	μ_{MORVID}	Настоящая работа	
(000)	111	1,855300	1,85538	1,8553
	110	1,855483	1,85513	1,8550
	211	1,852519	1,85446	1,8543
(010)	110	1,82401	1,82432	1,8252
	111	1,82361	1,82405	1,8266
	211	1,82061	1,82330	1,8258

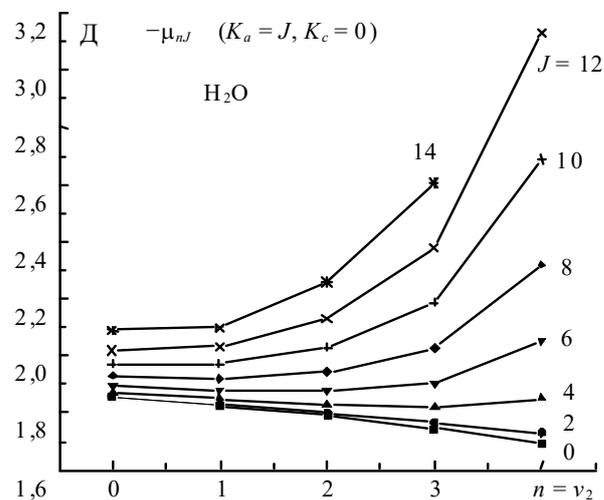


Рис. 1. Дипольный момент молекулы H_2O для различных колебательно-вращательных состояний

Ввиду громоздкости, дальнейшие результаты представлены в графическом виде (рис. 1, 2). На рис. 1 показано изменение дипольного момента молекулы для вращательных состояний [$J, J = K_a, K_c = 0$] как функции изгибно-квантового числа $n \equiv v_2$.

Поведение дипольного момента в различных изгибных колебательных состояниях в зависимости

от вращательного квантового числа K_a (для $J = 10$) показано на рис. 2.

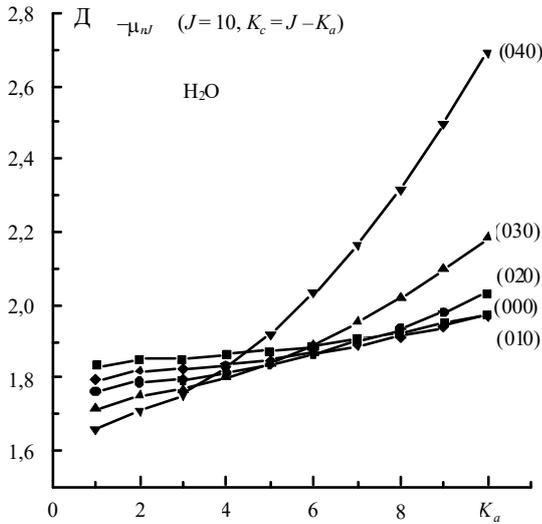


Рис. 2. Зависимости дипольного момента молекулы H_2O от квантового числа K_a ($J = 10, K_c = J - K_a$)

Из рис. 2 следует, что вариации дипольного момента молекулы воды при изгибно-вращательном возбуждении могут быть значительными.

В. Межмолекулярный потенциал, вызванный диполь-дипольным взаимодействием

Усредненный по пространственным ориентациям вклад в межмолекулярный потенциал, вызванный диполь-дипольным взаимодействием между двумя молекулами a и b , определяется [18] выражением

$$V^{d,d} = - \frac{2}{3kT} \frac{(\mu_n^a)^2 (\mu_m^b)^2}{r^6}, \quad (18)$$

где n и m – квантовые числа; k – постоянная Больцмана; T – температура, r определяет расстояние между молекулами. Для характеристики влияния вариации дипольного момента на величину $V^{d,d}$ для двух молекул воды, находящихся в одном изгибно-вращательном квантовом состоянии (n, J) , удобно ввести параметр η (8). Значение параметра $\eta > 1$ показывает увеличение диполь-дипольных сил.

Найдено, что для квантовых чисел $0 \leq n \leq 4$ и $0 \leq J \leq 10$ $0,7 \leq \eta \leq 4,5$, $\eta(n=0, J) > 1$ для $K_a \geq 2$, $\eta(n=1, J) > 1$ для $K_a \geq 3$, $\eta(n=2, J) > 1$ для $K_a \geq 4 \div 5$, $\eta(n=3, J) > 1$ для $K_a \geq 5$ и $\eta(n=4, J) > 1$ для $K_a \geq 5$.

3. Вариации термодинамических характеристик водяного пара и конденсационной активности затравочных ядер Айткена при возбужденных состояниях молекул воды

Полученные значения эффективного дипольного момента в различных изгибно-вращательных состояниях

позволили рассчитать вариации различных термодинамических характеристик водяного пара. Ниже для простоты рассматривается предельный случай 100%-го возбуждения молекул воды под действием радиации без конкретизации механизма и интенсивности воздействующего излучения. Вопрос перевода молекул воды в возбужденные состояния требует отдельного изучения. При этом наибольший интерес будут, очевидно, представлять запрещенные (метастабильные) переходы без радиационного распада возбужденных состояний.

При использовании потенциала V^{St} второй вириальный коэффициент $B(T)$ можно вычислить по формуле $B(T) = b_0 B^*(T^*, t^*)$. В этой формуле $T^* = kT/\epsilon$; $t^* = 8^{-1/2} \mu^2 \epsilon \sigma^3$, μ – дипольный момент молекулы; b_0 – постоянная величина, равная $23,43 \text{ см}^3/\text{моль}$. Значения величин $B(T^*, t^*)$ для различных температур и различных значений t^* приведены в табл. XVII работы [9], а в табл. XX из этой же работы приведены значения величин $C^*(T^*, t^*)$, определяющих по формуле $C(T) = b_0^2 C^*(T^*, t^*)$ третий вириальный коэффициент $C(T)$.

Главный вклад в такие термодинамические параметры, как свободная энергия, энтропия, энтальпия, коэффициент Джоуля – Томпсона, определяется вторым вириальным коэффициентом и его производной по температуре. Коэффициент Джоуля – Томпсона μ^0 определяется соотношением

$$B_1^*(T^*, t^*) - B(T^*, t^*) = \mu^0 C_p^0 / b_0,$$

в котором C_p^0 – теплоемкость газа, приведенная к нулевому давлению $P = 0$. Величины $B_1^*(T^*, t^*) - B(T^*, t^*)$ приведены в табл. XVIII из [9]. По аналогии среди коэффициентов переноса могут быть рассмотрены коэффициенты диффузии и вязкости в смеси полярного и неполярных газов.

Кривые вида $\delta_0 = (p_\infty/p_r - 1)$ в соответствии с соотношением (2) представляют семейство парабол для конденсационного роста затравочных ядер с фиксированными δ_0 и активностью c . При этом, очевидно, существует (см., например, [5]) критическое значение активности ядер $c_k = (4b^3/27)\{(1 - \delta_0)/\delta_0\}^2$, которому соответствует парабола, касающаяся одной точки на оси. Ядра с $c > c_k$ неограниченно растут, превращаясь в макрокапли. Пересечение параболы с осью абсцисс ($\delta = 0$) при $c < c_k$ в двух точках определяет зону запретных размеров ядер:

$$\Delta r = (3c/4b)^{1/2} [\cos^{-1}(\pi/3 + \arccos(c/c_k)^{1/2}/3 - \cos^{-1}(\pi/3 - \arccos(c/c_k)^{1/2}/3)]. \quad (19)$$

При импульсном воздействии, например резонансного перехода лазерного излучения, из-за нелинейного изменения дипольного момента молекул воды с $\eta > 1$ возникает дополнительное эффективное пресыщение ($\delta_0 + \delta_N$). При этом концентрация ядер с $c > c_k$ временно возрастает и они начинают расти за счет конденсации. Микрокапли (ядра), которым за время жизни резонансного возбуждения t_p удастся преодолеть зону запретных размеров Δr , неограниченно растут, превращаясь в макрокапли.

Так, авторами [5] и [6] ранее были получены соотношения, например для распределения концентрации ядер по размерам типа Юнге: $n(r_0) = n_1 r_0^{z-3}$, где n_1, z – параметры, и для времени перехода затравочных ядер Айткена через

зону запретных размеров как функции нелинейного параметра ($\delta_0 + \delta_N$).

Оценки показали, что в рассматриваемых случаях возможны лавинообразные макропроцессы снятия избыточного пресыщения в атмосфере, значительно превышающие в 10^6 – 10^7 раз по энергетике первоначально вложенную электромагнитную энергию в среду – вследствие механизмов радиационного возбуждения молекул водяного пара, зарядки ядер и интенсификации коэффициентов коагуляции образовавшихся капель аэрозоля.

Ниже в качестве иллюстрации приведены результаты моделирования различных термодинамических характеристик водяного пара на основе расчетов эффективного дипольного момента в различных изгибно-вращательных состояниях.

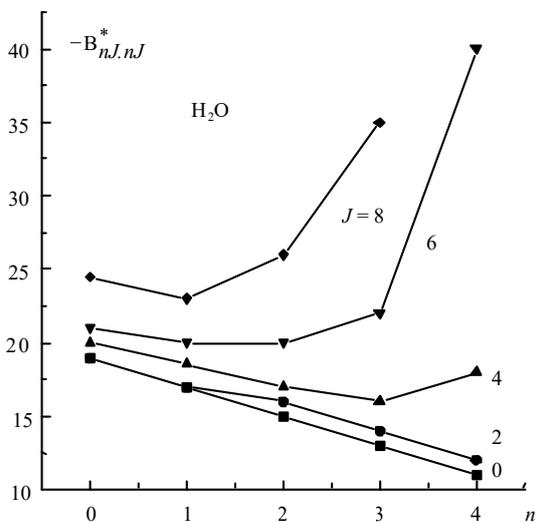


Рис. 3. Вариации приведенного второго вириального коэффициента B^* для водяного пара ($T = 380$ К) в предельном случае, когда все молекулы находятся в данном колебательно-вращательном состоянии ($0 \nu_2 \equiv n 0$) [$J, K_a = J, K_c = 0$]

Расчеты вариации коэффициента диффузии D_{12} для смесей водяного пара с неполярными газами: H_2O-CO_2 , H_2O-N_2 и H_2O-H_2 при $P = 1$ атм и $T = 79$ °С показали, что для квантовых чисел $n \leq 4$ и $J \leq 10$ максимальная вариация коэффициента диффузии, вызванная колебательно-вращательным возбуждением в молекуле воды, незначительна и составляет около 3% для рассмотренных газовых смесей и приходится на состояние (040).

Выводы

Проведенный количественный анализ задачи показал, что вариации дипольного момента в молекуле воды, вызванные возбуждением колебаний большой амплитуды и сильным изгибно-вращательным взаимодействием, ведут к значительным вариациям ряда термодинамических параметров водяного пара и смеси водяного пара с другими газами. Показана сильная зависимость коэффициентов, определяющих уравнение состояния газа, будь то вириальные коэффициенты $B(T)$, $C(T)$ или коэффициенты Ван-дер-Ваальса. В рассматриваемых процессах первоначально вложенная в среду электромагнитная энергия способна инициировать значительно превышающие по энергетике лавинообразные макропроцессы снятия избыточного пресыщения в атмосфере.

На рис. 3 показаны вариации величины $B^*(T^*, t^*)$ при $T = 380$ К, определяющей через соотношения (5) значение второго вириального коэффициента и, соответственно, значения параметров Ван-дер-Ваальса. Для межмолекулярного потенциала Ленарда – Джонса в вычислениях использовались параметры $\epsilon/k = 380$ К и $\sigma = 2,65$ Å, найденные из экспериментального значения для второго вириального коэффициента $B(T)$ молекулы H_2O [17] при параметре $t^* = 1,2$ ($\mu = -1,834$ Д); в этом случае величина $b_0 = 23,43$ см³/моль. Отметим, что вариации вириальных коэффициентов и коэффициентов Ван-дер-Ваальса могут быть значительны. На рис. 4 показаны вариации величины $B_{1;1}^*(T^*, t^*) - B(T^*, t^*)$ при $T = 100$ °С, определяющей величину коэффициента Джоуля – Томпсона, μ^0 .

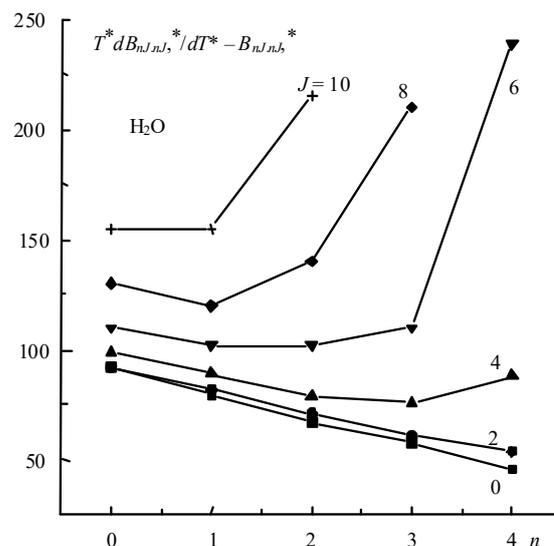


Рис. 4. Вариации величины $B_{1;1}^* - B^* = T^* dB^*/dT^* - B^*$ для водяного пара ($T = 100$ °С), определяющей коэффициент Джоуля – Томпсона μ^0 (предельный случай, когда все молекулы находятся в данном колебательно-вращательном состоянии)

Отметим, что в дальнейшем представляет интерес исследовать конкретные радиационные и кинетические механизмы возбуждения молекул воды в первую очередь метастабильных колебательно-вращательных уровней с участием буферных атмосферных газов CO_2 , N_2 , N_2O , O_3 и др.

Работа поддержана РФФИ, грант № 99-05-64885.

1. Zuev V.V., Zemlyanov A.A., Kopytin Yu.D., Kuzikovskii A.V. High-power laser radiation in atmospheric aerosols. Dordrecht, Holland: D.Reidel Publ. Co., 1985. P. 291.
2. Протасевич Е.Т., Копытин Ю.Д., Чистякова Л.К., Шишковский В.И. Воздействие лазерного и ВЧ-излучений на воздушную среду. Новосибирск: ВО Наука. Сибирская издательская фирма, 1992. 190 с.
3. Баландин С.Ф., Копытин Ю.Д. // VI международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана», 24–27 июня 1999. Тез. докл. С. 75.
4. Зув В.Е., Копытин Ю.Д., Протасевич Е.Т., Хан В.А. // ДАН СССР. Физика. 1986. Т. 294. С. 453–458.
5. Копытин Ю.Д., Мальцева Г.А. // Изв. вузов СССР. Физика. 1978. № 3. С. 95–101.
6. Grigoryev V.P., Protasevich E.T. Der Kondensations-Koagulations Mechanismus Der Niederschlagsbildung. 1994. Томск, ИФП ПИУ.
7. Стариков В.И., Копытин Ю.Д., Протасевич А.Е. // VI международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана», 24–27 июня 1999. Тез. докл. С. 74.

8. Стариков В.И., Тютерев Вл.Г. Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск. ИОА СО РАН. 1997. 230 с.
9. *Hirshfelder J.O., Curtiss Ch., Bird R.B.* Molecular Theory of gases and liquids. John Willey and Sons., INC., N.York, Chapman and Hall, Lim., London, 1954.
10. *Starikov V.I. and Mikhailenko S.N.* // J. Mol. Structure, 1992. V. 271. P. 119–131
11. *Hougen J.T., Bunker P.R., and Johns J.W.C.* // J. Mol. Spectrosc. 1970. V. 34. P. 136.
12. *Starikov V.I., Machancheev B.N and Tyuterev V.I.G.* // J. Phys. Letter. 1992. V. 45. L11.
13. *Hoy A.R., Mills I.M., and Strey G.* // Mol. Phys. 1972, V. 24. P. 1265.
14. *Cooley J.W.* Math. Comput., 1961. V. 15. P. 363.
15. *Watson J.K.G.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. N 5. P. 1935.
16. *Starikov V.I., Tashkun S.A., and Tyuterev V.I.G.* // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. P. 130–147.
17. *Mengel M. and Ensen P.* // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 169. P. 73–91.
18. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.

V.I. Starikov, Yu.D. Kopytin. Analysis of potentialities to use the radiation excitation of water vapor molecules for controlling the phase transitions thermodynamics.

The efficiency of nonlinear mechanism of variation of H₂O molecules intermolecular interaction due to radiation excitation of vibrational-rotational transitions is studied in the paper. The short-term variations of Virial factors in the equation of state nonideal gas, corresponding to this mechanism, are shown to be able to provide the transportation of prime atmospheric nuclei through the region of forbidden sizes into the region of condensation-active drops, such initiating the high-energy macroprocess of removing supersaturation from the medium at the phase transitions.