

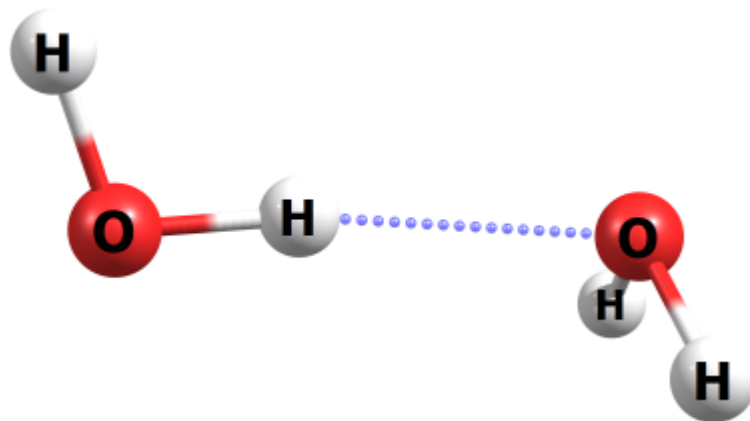


ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ»
ΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΟ ΜΑΘΗΜΑ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

«Water Dimer Rotationally Resolved Millimeter-Wave Spectrum
Observation at Room Temperature»

M. Yu. Tretyakov,* E. A. Serov, M. A. Koshelev, V. V. Parshin, and A. F. Krupnov Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences, 46 Ulyanov Street, Nizhny Novgorod, Russia 603950 (Received 23 November 2012; published 25 February 2013)



Δήμου Ελένη

Υπεύθυνος Καθηγητής: Αθανάσιος Τσεκούρας

Ο ρόλος των διμερών νερού (H_2O)₂ στις ατμοσφαιρικές διεργασίες παραμένει αμφιλεγόμενος παρά τις δεκαετίες προσπάθειας. Τα διμερή θεωρείται ότι επηρεάζουν την ισορροπία της ακτινοβολίας και το κλίμα της Γης, την ομοιογενή συμύκνωση και την ατμοσφαιρική χημεία. Όλες αυτές οι διαδικασίες συμβαίνουν σε συνθήκες περιβάλλοντος, σε θερμοδυναμική ισορροπία. Ωστόσο, δεν υπάρχουν ασφαλείς, άμεσες παρατηρήσεις διμερών νερού σε ισορροπία σε σχετικές θερμοκρασίες περιβάλλοντος ούτε στην ίδια την ατμόσφαιρα ούτε στο εργαστήριο.

Έχουν διεξαχθεί πολυάριθμες φασματοσκοπικές μελέτες χαμηλής θερμοκρασίας του διμερούς του νερού σε υπερηχητικές μοριακές ακτίνες, σε πίνακες και σε νανο-σταγονίδια ηλίου οι οποίες παρέχουν πληροφορίες για τη δομή και το φάσμα του διμερούς του νερού, συμπεριλαμβανομένων των λεπτών λεπτομερειών της εσωτερικής του δυναμικής. Ωστόσο, τέτοιες μελέτες δεν μπορούν να δώσουν απαντήσεις σχετικά με την ατμοσφαιρική αφθονία του διμερούς σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ο απώτερος στόχος μιας τέτοιας μελέτης θα ήταν η άμεση παρατήρηση του διμερούς του νερού σε συνθήκες περιβάλλοντος, αλλά ένα βασικό πρώτο βήμα είναι η παρατήρηση του φάσματος του σε ισορροπία, δηλαδή σε θερμοκρασία υδρατμών δωματίου.

Η δυσκολία της παρατήρησης των διμερών του νερού είτε *in situ* στην ατμόσφαιρα είτε σε εργαστηριακές συνθήκες περιβάλλοντος είναι καλά τεκμηριωμένη. Στο υπέρυθρο, το κύριο πρόβλημα είναι η φυσική επικάλυψη των περισσότερων δονητικών-περιστροφικών ζωνών διμερών με μονομερή νερού, τα οποία είναι πιο έντονα περίπου 3 τάξεις μεγέθους. Μια προσέγγιση είναι να αφαιρεθεί το φάσμα μονομερών υπολογιζόμενο γραμμή προς γραμμή από τη συνολική πειραματική απορρόφηση σε υδρατμούς έως την απόκτηση ευρείων άλυτων φασματικών ζωνών. Η ερμηνεία αυτών των ζωνών είναι διφορούμενη, και χρησιμοποιούνται έμμεσοι τρόποι όπως η εξάρτηση από τη θερμοκρασία και / ή την πίεση ως απόδειξη της διμερούς τους προέλευσης.

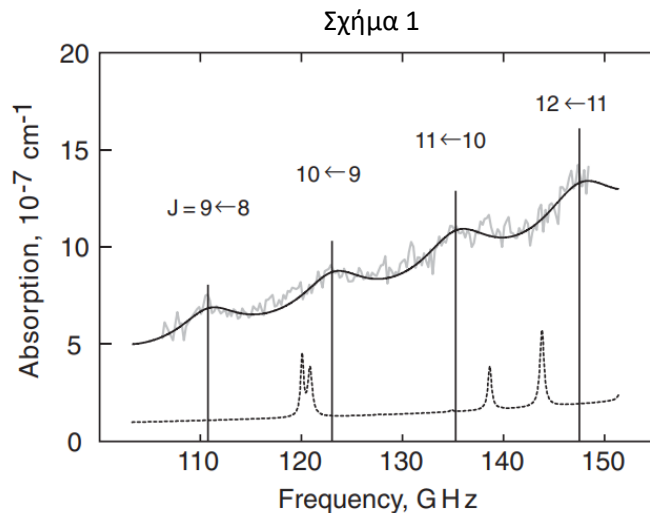
Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για να παρατηρηθούν μεμονομένα χαρακτηριστικά των φασμάτων δόνησης-περιστροφής του διμερούς. Η τεράστια ανομοιογενής διεύρυνση του διμερούς φάσματος υπό συνθήκες περιβάλλοντος εμπόδισε την εργαστηριακή παρατήρηση του χαρακτηριστικού κλάδου Q που παρατηρήθηκε σε κρύες μοριακές δέσμες. Η ισχυριζόμενη παρατήρηση του Gebbie των διμερών του νερού στην ατμόσφαιρα της Γης δεν ήταν ποτέ επιβεβαιωμένη. Πιο πρόσφατες ατμοσφαιρικές παρατηρήσεις της δόνησης του διμερούς του νερού έγιναν περίπου στα 750 nm από τον Pfeilsticker. Τα αποτελέσματα επικρίθηκαν από τον Kassí, ο οποίος απέδωσε τα ευρήματα σε αδύναμες απορροφήσεις μονομερών. Ο Shillings πραγματοποίησε έρευνες εκ νέου στην περιοχή των 750 nm χρησιμοποιώντας και τις βελτιωμένες πειραματικές συσκευές και την λίστα γραμμών μονομερών νερού. Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα υδρατμών που περιέχουν διμερείς συγκεντρώσεις έως και τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές που αναμένονταν στην ατμόσφαιρα της Γης δεν παρατηρήθηκαν άλλα χαρακτηριστικά απορρόφησης, εκτός από εκείνα που αποδίδονται στο μονομερές του νερού.

Για να αποφευχθεί ο κίνδυνος εσφαλμένης ανίχνευσης διμερών στο πλούσιο φάσμα υδρατμών, μια έρευνα δεν πρέπει να αναζητά ένα μόνο χαρακτηριστικό αλλά μια διακριτή φασματική σειρά που μπορεί να καθοριστεί αναμφίβολα ότι ανήκει στο διμερές. Η διακριτή φύση του περιστροφικού φάσματος του διμερούς το καθιστά κατάλληλο για αυτό ενώ ο πιθανός αντίκτυπός της στην ατμοσφαιρική απορρόφηση εξετάστηκαν για πρώτη φορά από τους Viktorova και Zhevakin. Τα περιστροφικά φάσματα του διμερούς και του μονομερούς είναι πολύ διαφορετικά λόγω των διαφορών τους στη μάζα και τη συμμετρία, πράγμα που σημαίνει ότι ο διαχωρισμός των φασμάτων δεν έχει καμία δυσκολία. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, η ένταση των γραμμών περιστροφής του διμερούς θα πρέπει να είναι επαρκής για την παρατήρησή τους χρησιμοποιώντας υπάρχοντα φασματομέτρα. Αυτό επιβεβαιώθηκε από τα πιο ακριβή αποτελέσματα κβαντικών υπολογισμών του φάσματος των υπέρυθρων και των χιλιοστών διμερών.

Αυτή η *ab initio* προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό χωριστών συνιστωσών του φάσματος διμερών, το οποίο απέδειξε την πιθανή ύπαρξη μιας διακριτής φασματικής σειράς διακριτών χαρακτηριστικών διμερών. Αυτή η σειρά αντιστοιχεί σε περιστροφικές μεταβάσεις τύπου E1, οι οποίες επηρεάζονται ασθενώς μόνο από την ταχεία κίνηση σήραγγας στο διμερές και σχηματίζουν ένα σχεδόν ισοδύναμο μοτίβο άκαμπτου ρότορα. Οι συχνότητες των πιο έντονων γραμμών που αντιστοιχούν σε τέτοιες μεταβάσεις, δηλαδή, οι σειρές $J+1 \leftarrow J$, $K=0$ στην θεμελιώδη κατάσταση δονήσεως, μπορούν εύκολα να υπολογιστούν ως το περιστροφικό φάσμα ενός διατομικού μορίου που σχηματίζεται από δύο βαριά άτομα οξυγόνου με αποτελεσματική περιστροφή και φυγοκεντρικές σταθερές $B_{\text{eff}} = 6160,6011$ MHz, $D_J = 0,050079$ MHz που καθορίζονται από αρκετές περιστροφικές συχνότητες πρώτης μετάβασης και μετρώνται με κρύες ακτίνες. Η ακρίβεια των προβλεπόμενων συχνοτήτων για γραμμές που κυμαίνονται από $J = 8$ έως $J = 11$, οι οποίες είναι οι καταλληλότερες για την παρατήρηση του περιβαλλοντικού φάσματος, αντιστοιχεί σε ένα κλάσμα MHz, πολύ μικρότερο από το αναμενόμενο πλάτος των αντίστοιχων φασματικών χαρακτηριστικών. Αντίστροφα, η ακρίβεια των προβλεπόμενων συχνοτήτων *ab initio* είναι χαμηλότερη, αλλά αυτοί οι υπολογισμοί παρέχουν την ένταση του προβλεπόμενου φάσματος, το γενικό μοτίβο του και τη σχετικά ομοιόμορφη απορρόφηση υποβάθρου λόγω άλλων περιστροφικών μεταβάσεων.

Οι *ab initio* υπολογισμοί δείχνουν επίσης ότι τα διακριτά περιστροφικά χαρακτηριστικά του διμερούς φάσματος έχουν μεγάλο εύρος για να παρατηρηθούν χρησιμοποιώντας τα συνηθισμένα φασματόμετρα υψηλής ανάλυσης που λειτουργούν σε χαμηλές πιέσεις. Μόνο τα φασματόμετρα συντονισμού, όπου η απορρόφηση μετριέται ως η μεταβολή του συντελεστή ποιότητας συντονισμού αφού γεμίσει με το δείγμα, φαίνονται ικανά να παρατηρήσουν αυτό το ασθενές φάσμα. Έχουμε αναπτύξει ένα φασματόμετρο συντονισμού που λειτουργεί σε ζώνη κύματος χιλιοστών με έναν συντονιστή υψηλής ποιότητας Fabry-Perot με γρήγορη, ακριβή, συνεχή σάρωση φάσης της συχνότητας ακτινοβολίας και το χρησιμοποιήσαμε με επιτυχία για ακριβείς μελέτες ευρείας ατμοσφαιρικής γραμμής και συνεχούς απορρόφησης. Προς το παρόν, αυτό το φασματόμετρο έχει μία από τις υψηλότερες διαθέσιμες ευαισθησίες.

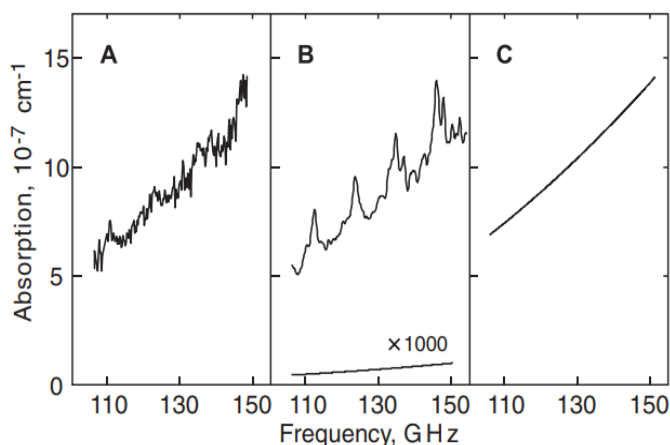
Το Σχήμα 1 παρουσιάζει το παρατηρούμενο φάσμα υδρατμών που καταγράφηκε σε πίεση 13 Torr και θερμοκρασία 296 K. Το φάσμα διμερών διερευνήθηκε λαμβάνοντας υπόψη τη διαφορά μεταξύ της συνολικής παρατηρούμενης απορρόφησης και της απορρόφησης του μονομερούς. Το τελευταίο υπολογίστηκε ως ένα άθροισμα γραμμή προς γραμμή φασμάτων λόγω των τεσσάρων μεγάλων ισοτόπων νερού σε φυσικές αφθονίες. Όλες οι σημαντικές μεταβάσεις με συχνότητες έως 1 THz που αναφέρθηκαν στο HITRAN συμπεριλήφθηκαν στη λίστα. Το μονομερές εντός 100-150 GHz δείχνει μερικές αδύναμες, στενές γραμμές που ανήκουν στο μερικώς δευτεριωμένο μόριο νερού HDO και στην διεγερμένη κατάσταση κάμψης του $H_2 - ^{16}O$. Σημειώστε ότι η συνεισφορά του μονομερούς στη συνολική απορρόφηση είναι μικρή.



Η απορρόφηση διμερών διαμορφώθηκε ως άθροισμα δύο λειτουργιών. Το πρώτο αντιπροσωπεύει τις περιστροφικές μεταβάσεις τύπου E1 ως άθροισμα των συναρτήσεων Lorentz που βρίσκονται στις

συχνότητες που προβλέπονται από τις περιστροφικές σταθερές της σειράς $J + 1 \leftarrow J, K = 0$, όπου το J κυμαίνεται από 0 έως 20 με σχετικές εντάσεις που δίδονται από ab initio υπολογισμούς. Η δεύτερη συνάρτηση είναι ένα πολώνυμο χαμηλής τάξης που αντιστοιχεί στις άλλες μεταβάσεις του διμερούς. Η απορρόφηση του μοντέλου που προσαρμόζεται στο παρατηρούμενο φάσμα φαίνεται επίσης στο Σχ. 1. Μπορεί να φανεί ότι το μοντέλο αναπαράγει το παρατηρούμενο φάσμα πολύ καλά. Η παρατήρηση τεσσάρων διαδοχικών μελών μιας σχεδόν ισοδύναμης περιστροφικής φασματικής σειράς που διαχωρίζεται από περίπου $2 B_{\text{eff}}$ και επικεντρώνεται σε θέσεις που προβλέπονται από τις μετρήσεις υπερήχων, καθιστά την εκχώρηση αυτών των χαρακτηριστικών στο διμερές νερού αξιόπιστη και ξεκάθαρη. Αυτό το πειραματικό φάσμα είναι πλήρως αναπαραγώγιμο.

Σχήμα 2



Το Σχήμα 2 συγκρίνει το παρατηρούμενο φάσμα με το υπολογιζόμενο και με άλλους τύπους απορρόφησης υδρατμών υπό τις ίδιες συνθήκες. Το παρατηρούμενο φάσμα διαφέρει από το ab initio αφού οι πειραματικές κορυφές περιστροφής του διμερούς είναι ευρύτερες από τις υπολογισμένες. Σημειώστε ότι το σχήμα του φάσματος προκύπτει από τη συγχώνευση χιλιάδων διευρυμένων, λόγω πίεσης, μεμονωμένων γραμμών διμερών που αντιστοιχούν σε διαφορετικές μεταβάσεις περιστροφής, περιστροφικής σήραγγας και

περιστροφικής δόνησης. Οι υπολογισμένες κορυφές καθίστανται συγκρίσιμες με τις παρατηρούμενες εάν το μεμονωμένο πλάτος γραμμής αυξάνεται κατά έναν παράγοντα περίπου 3,8. Ωστόσο, η ερμηνεία του υπερβολικού πλάτους των κορυφών ως παράπλευρη ευρεία εισαγωγή μεμονωμένων γραμμών φαίνεται απίθανη επειδή θα απαιτούσε μία παράμετρο διεύρυνσης διμερούς νερού σε υδρατμούς περίπου 150 MHz / T_{rot} , η οποία υπερβαίνει όλες τις γνωστές παραμέτρους διεύρυνσης πίεσης για γραμμές ισχυρά πολικών μορίων. Ο χαρακτηρισμός των ευρύτερων κορυφών στις συνεισφορές από μεταστατικά διμερή φαίνεται επίσης απίθανος, διότι θα απαιτούσε τα περισσότερα διμερή να είναι μεταστατικά, ενώ οι υπολογισμοί σύμφωνα με το πείραμα δείχνουν ότι σε συνθήκες περιβάλλοντος μόνο μια μειονότητα των διμερών είναι μεταστατική. Οι άλλες ενδείξεις κατά της εμπλοκής των μεταστατικών διμερών είναι η συμμετρία των κορυφών και το γεγονός ότι κεντράρονται στις συχνότητες που προβλέπονται από τις παρατηρούμενες, δηλαδή χαμηλής θερμοκρασίας περιστροφικές συχνότητες.

Η πιο πιθανή εξήγηση για τη διαφορά μεταξύ του πειραματικού και του υπολογιστικού φάσματος είναι η συμμετρική προσέγγιση κορυφής που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς. Στην πραγματικότητα, το διμερές είναι ένας ωσειδής, ελαφρώς ασύμμετρος, μη άκαμπος ρότορας. Ωστόσο, το φάσμα του δεν μπορεί προς το παρόν να υπολογιστεί χωρίς απλοποιήσεις. Οι παρατηρούμενες κορυφές ελέγχουν τις περιστροφικές μεταβάσεις του διμερούς νερού όχι μόνο από την θεμελιώδη κατάσταση δονήσεως αλλά και σε καταστάσεις δόνησης χαμηλής συχνότητας. Πολλές από αυτές τις καταστάσεις είναι θερμικά κατελιγμένες ώστε να συμβάλλουν στο παρατηρούμενο φάσμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα πλάτη του παρατηρούμενου και του ab initio φάσματος διμερούς συμπίπτουν αρκετά. Επιπλέον, η ανάλυση της ολικής απορρόφησης των χαρακτηριστικών κορυφών στο παρατηρούμενο και στο υπολογισμένο φάσμα δείχνει ότι συμπίπτουν με πειραματική ακρίβεια. Η σύγκριση των παρατηρούμενων

και υπολογισμένων φασμάτων επιτρέπει την εκτίμηση της σχετικής αφθονίας του διμερούς ως περίπου $1,0 * 10^{-3}$. Το παρατηρούμενο φάσμα είναι επίσης σε συμφωνία με τις μετρήσεις της αυτο-συνεχούς απορρόφησης H_2O σε ένα μείγμα υδρατμών με άζωτο σε ατμοσφαιρική πίεση. Η σύμπτωση αυτών των τριών φασμάτων οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, σε συνθήκες περιβάλλοντος, είναι υπεύθυνη μόνο η απορρόφηση διμερών για το παρατηρούμενο ατμοσφαιρικό συνεχές υδρατμών στην περιοχή των κυμάτων χιλιοστών. Σημειώνουμε ότι η συμβολή της απορρόφησης που προκαλείται από σύγκρουση σε αυτήν την περιοχή είναι αμελητέα στις πειραματικές μας συνθήκες, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των υπολογισμών.

Η συμφωνία μεταξύ του παρατηρούμενου και του υπολογιζόμενου φάσματος υποστηρίζει επίσης τη σταθερά ισορροπίας του διμερούς του νερού που καθορίζεται από την αρχή και χρησιμοποιείται στους φασματικούς υπολογισμούς. Η τιμή αυτής της σταθεράς παραμένει ελάχιστα καθορισμένη σε συνθήκες περιβάλλοντος. Μια ακριβής πειραματική μέτρηση θα μπορούσε να επιτευχθεί καταγράφοντας το παρόν φάσμα με βελτιωμένη αναλογία σήματος προς θόρυβο, πράγμα που μπορεί να επιτευχθεί μόνο με αυξημένη ευαισθησία στο φασματόμετρο.

Η παρατήρηση του φάσματος του διμερούς του νερού σε θερμοκρασία δωματίου ανοίγει το δρόμο για μελέτες του ρόλου του διμερούς του νερού σε φυσικές διεργασίες σημαντικές για χημικές και ατμοσφαιρικές μελέτες. Επιπλέον, η λεπτομερής μελέτη του φάσματος διμερούς ισορροπίας σε εκτεταμένα εύρη συχνοτήτων, θερμοκρασίας και πίεσης, υποστηριζόμενη από τους αντίστοιχους υπολογισμούς *ab initio*, θα επεκτείνει την κατανόηση μας για το διμερές του νερού. Η αλληλεπίδραση ανά ζεύγη που δεσμεύει το διμερές φαίνεται να είναι υψίστης σημασίας για την επεξήγηση μιας πλήρους μοριακής περιγραφής των υγρών και στερεών φάσεων του νερού.