

А.Е. Протасевич, В.И. Стариков \*

## Зависимость термодинамических характеристик водяного пара от колебательных состояний молекулы $H_2O$

\* *Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*  
*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники*

Поступила в редакцию 12.07.2001 г.

Проведено вычисление зависимостей второго и третьего вириальных коэффициентов водяного пара от колебательных состояний молекулы  $H_2O$ . Использовался модельный межмолекулярный потенциал Штокмайера, учитывающий диполь-дипольное взаимодействие между возбужденными молекулами. Установлена сильная зависимость вириальных коэффициентов от концентрации молекул, в которых возбуждена изгибная мода колебания. Это приводит к существенным вариациям термодинамических параметров водяного пара, молекулы которого возбуждены на изгибно-колебательные состояния.

### Введение

Знание свойств водяного пара чрезвычайно важно при исследовании атмосферы Земли, в моделировании различных физических и химических процессов и многих других приложениях. В молекулярной спектроскопии молекулу  $H_2O$  относят к нежестким молекулам [1] со сложным внутримолекулярным взаимодействием. Возбуждение нежесткой (деформационной) моды колебания приводит к аномально резкому изменению ряда параметров, характеризующих колебательно-вращательный (КВ) спектр молекулы. Современные экспериментальные и теоретические методы в КВ-спектроскопии водяного пара изложены в [2]. Однако в литературе слабо освещен вопрос о влиянии внутримолекулярных движений в молекуле  $H_2O$  на характер межмолекулярных взаимодействий. Эти взаимодействия проявляются как через термодинамические параметры, так и через транспортные коэффициенты, характеризующие состояние газа.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния колебательных возбуждений в молекуле  $H_2O$  на вириальные коэффициенты водяного пара. Поскольку молекула  $H_2O$  является полярной молекулой, то основное внимание в работе уделено расчету изменений вириальных коэффициентов с изменением дипольного момента молекул, вызванного колебательным возбуждением.

### 1. Модель потенциала межмолекулярного взаимодействия

Термодинамические параметры газовой среды, такие, как внутренняя энергия, энтропия, коэффициент Джоуля–Томсона и др., могут быть выражены через вириальные коэффициенты и их производные по температуре  $T$  [3]. Второй  $B(T)$ , третий  $C(T)$  и т.д. вириальные коэффициенты определены через вириальное уравнение состояния [3]:

$$PV/RT = 1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + \dots \quad (1)$$

Второй вириальный коэффициент связан с парными силами взаимодействия, третий – с тройными и т.д. Наибольший вклад в межмолекулярные силы взаимодействия полярных молекул связан с диполь-дипольным взаимодействием [4]. Квантово-механическое выражение для энергии взаимодействия двух полярных молекул, находящихся в квантовых состояниях ( $n$ ) и ( $m$ ), имеет следующий вид [4]:

$$E_{dd} = \mathbf{M}_n \mathbf{M}_m / R^3 - 3(\mathbf{M}_n \mathbf{R})(\mathbf{M}_m \mathbf{R}) / R^5. \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{M}_n = \langle \Psi_n | \mathbf{M} | \Psi_n \rangle$  есть матричный элемент от вектора дипольного момента  $\mathbf{M}$  молекулы по полным электронно-колебательно-вращательным волновым функциям  $\Psi_n$ , вектор  $\mathbf{R}$  соединяет центры масс молекул. Проекция  $M_f$  дипольного момента молекулы в пространственной системе координат ( $f = X, Y, Z$ ) связаны с проекциями  $\mu_\beta$  этого момента в молекулярной системе ( $\beta = x, y, z$ ) соотношением  $M_f = \sum_\beta \mu_\beta \Phi_{f\beta}$ , где  $\Phi_{f\beta}$  – направляющие косинусы, связывающие две системы координат.

Первое приближение, которое используется в данной работе, заключается в том, что вращение молекулы в пространстве рассматривается классически. Это позволяет вынести величины (единичные векторы в пространственной системе координат и  $\Phi_{f\beta}$ ) за знак квантово-механического среднего  $\langle \dots \rangle$ . Учитывая далее, что у молекулы только одна компонента (например,  $\mu_x = \mu$ ) отлична от нуля, можно записать

$$E_{dd} = -\mu_n \mu_m / R^3 g(\theta_1, \theta_2, \varphi). \quad (3)$$

Вид функции  $g(\theta_1, \theta_2, \varphi)$ , определяющей взаимное расположение диполей, хорошо известен [3]. В матричном элементе, как это принято в теории КВ-спектров молекул [1, 2], можно перейти к эффективному дипольному моменту  $\tilde{\mu}$  и волновым функциям  $\tilde{\Psi}_n$  нулевого приближения для электронного и колебательных типов движений. В этой работе зависимость дипольного момента от вращательных операторов не учитывается,

так что  $\tilde{\mu} \approx \mu$ . Мы рассматриваем случай, когда молекулы находятся в одном электронном состоянии, так что  $n$  и  $m$  в (3) нумеруют колебательные состояния, т.е. являются обобщенными колебательными числами.

Второе приближение, используемое в работе, заключается в том, что другие типы взаимодействия между молекулами (дисперсионные, индукционные и т.д.) моделируются потенциалом Леннарда-Джонса [3, 4] с параметрами  $\sigma$  и  $\epsilon$ , не зависящими от квантовых чисел. Таким образом, используемый в расчетах модельный потенциал взаимодействия между молекулами, находящимися в колебательных состояниях ( $n$ ) и ( $m$ ), имеет вид

$$U(R, n, m) = 4\epsilon \left\{ (\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6 \right\} - \mu_n \mu_m / R^3 g(\theta_1, \theta_2, \varphi). \quad (4)$$

Этот потенциал есть модифицированный потенциал Штокмайера [3–5], в котором дипольные моменты взаимодействующих молекул зависят от колебательных состояний. Значения дипольных моментов в разных состояниях ( $n$ ) = ( $v_1, v_2, v_3$ ) ( $v_i$  – колебательные квантовые числа,  $i = 1, 2, 3$ ) для молекулы  $H_2O$  вычислялись в [6, 7]; здесь использованы результаты наиболее полных расчетов из [7] ( $v_1 \leq 4, v_2 \leq 10, v_3 \leq 4$ ). Значения  $\sigma = 2,65 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 380 \text{ K}$  для воды взяты из [3] ( $k$  – постоянная Больцмана). Отметим, что максимальное изменение дипольного момента составляет, согласно [7], 26,4% и приходится на состояние (0, 7, 0).

## 2. Второй вириальный коэффициент и термодинамические параметры

Второй вириальный коэффициент  $B(T)$  для газа, содержащего молекулы, находящиеся в разных колебательных состояниях, может быть вычислен так же, как для многокомпонентной газовой смеси:

$$B(T) = \sum_n \sum_m x_n x_m B_{nm}(T), \quad (5)$$

где  $x_n$  – концентрация молекул, находящихся в состоянии ( $n$ );  $B_{nm}$  – вторые вириальные коэффициенты для чистой компоненты, т.е. для газа, содержащего 100% возбужденных молекул;  $B_{nm}$  – перекрестный вириальный коэффициент, определяемый потенциалом (4) с ( $n \neq m$ ). Помимо  $B(T)$  в литературе даются значения приведенного вириального коэффициента  $B^*(T) = B(T)/b_0$ , где для молекулы воды величина  $b_0 = 23,42 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Величины  $B_{nm}^*$  в модели потенциала Штокмайера рассчитывались по формуле [3]:

$$B_{nm}^*(\tau) = \left(\frac{4}{\tau}\right)^4 \left[ \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \frac{1}{4} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{i=0}^{\lfloor \frac{j}{2} \rfloor} \frac{2j}{j!} G_i\left(\frac{j}{2}\right) \times \right. \\ \left. \times \Gamma\left(\frac{2j-2i-1}{4}\right) (t_1)_{nm}^{2i} \tau^{-\left(\frac{j+i}{2}\right)} \right]. \quad (6)$$

Здесь  $\Gamma(\dots)$  – гамма-функция; величины  $G_i$  связаны с тройным интегрированием по угловым переменным  $\theta_1, \theta_2$  и  $\varphi$  [3];  $\tau = (kT)/\epsilon$ ;  $(t_1)_{nm} = 1/(2\sqrt{2}) \mu_n \mu_m / (\epsilon \sigma^3)$ .

Анализ расчетов показывает, что наибольшие вариации величины  $B_{nm}^*$  испытывают при изменении квантового числа  $v_2$ . На рис. 1 приведены зависимости вторых вириальных коэффициентов  $B_{nm}(T) \equiv B(n, T)$  для чистых газовых компонентов (содержащие

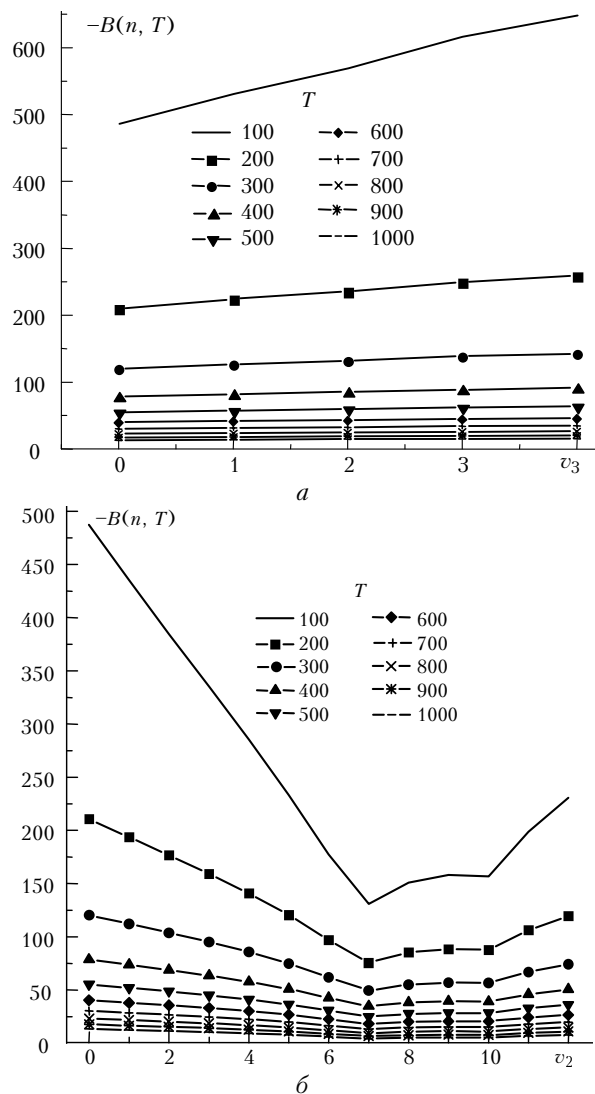


Рис. 1. Зависимость второго вириального коэффициента  $B(n, T)$  для водяного пара, содержащего 100% возбужденных молекул ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ): а – от квантового числа  $n = v_3$  (валентная мода колебания); б – от квантового числа  $n = v_2$  (изгибная мода колебания) для различных температур  $T, ^\circ\text{C}$

100% возбужденных молекул) для случая  $n = v_2$  и  $n = v_3$  соответственно. Расчет по формуле (5) для случая, когда концентрации  $x_n$  определяются статистикой Больцмана, т.е.  $x_n = \exp(-E_n/kT)/Q$  ( $E_n$  – колебательные центры;  $Q$  – колебательная статсумма), показывает, что значение  $B$  близко к значению второго вириального коэффициента  $B_0$  водяного пара, все молекулы которого находятся в основном состоянии ( $n = 0$ ) с  $\mu_0 = 1,85 \text{ Д}$ . Значение  $B_0$  неодно-

кратно рассчитывалось и сравнивалось с экспериментом [3]. Зависимость второго вириального коэффициента  $B_n$  от концентрации возбужденных молекул рассчитывалась по формуле

$$B_n = x_n^2 B_{nm} + 2(1 - x_n) x_n B_{n0} + (1 - x_n)^2 B_0, \quad (7)$$

следующей из (6) в предположении, что водяной пар представляет собой двухкомпонентную смесь, состоящую из возбужденных (с концентрацией  $x_n$ ) и невозбужденных молекул (с концентрацией  $(1 - x_n)$ ). На рис. 2 представлена зависимость второго вириального коэффициента  $B_n$  от концентрации  $x_n$  молекул, находящихся в возбужденных состояниях  $(n) = (0, v_2, 0)$  при температуре 300 °С. Видно, что зависимость от  $v_2$  существенна. Например, при переводе 20% молекул в возбужденное колебательное состояние  $(0, 3, 0)$  изменение  $\Delta B_n = (B_n - B_0)/B_0$  составляет 4,5%.

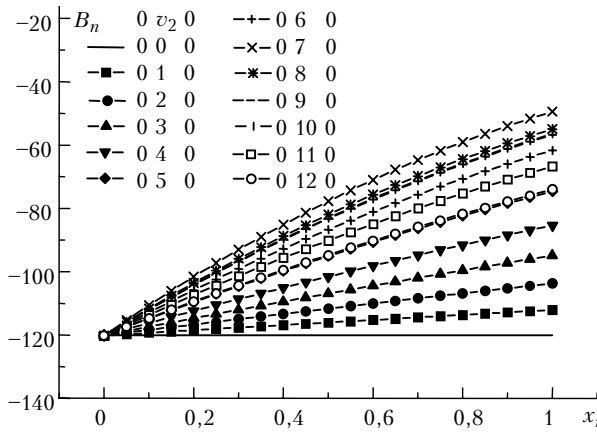


Рис. 2. Зависимость второго вириального коэффициента  $B_n(T)$  ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) водяного пара от концентрации  $x_n$  возбужденных молекул

Главные вклады в термодинамические параметры связаны со вторым вириальным коэффициентом и его производной по температуре. Зависимость этих параметров для чистой газовой компоненты от колебательных квантовых чисел или их зависимости от концентрации возбужденных молекул совершенно аналогична зависимости второго вириального коэффициента от этих величин и приведенных, например, на рис. 1–2.

### 3. Третий вириальный коэффициент

Вычисление третьего вириального коэффициента представляет собой более сложную задачу, чем вычисление второго коэффициента, приходится учитывать одновременно взаимодействие трех молекул. В данной работе для расчета  $C(T)$  используется потенциал (4) и схема расчета из [8]. Несмотря на то что потенциал Штокмайера (4) дает при расчете  $C(T)$  для водяного пара плохое совпадение с экспериментальными данными [8], мы используем его для выяснения зависимости  $C(T)$  от колебательных возбуждений, т.е. нас в большей степени интересуют не абсолютные значения этого коэффициента, а его колебательная зависи-

мость, проявляющаяся через зависимость дипольных моментов от квантовых чисел  $v_i$ .

Для многокомпонентной смеси

$$C(T) = \sum_n \sum_m \sum_s x_n x_m x_s C_{nms}(T), \quad (8)$$

где  $x_n$  имеют тот же смысл, что и в (5);  $C_{nmn}$  есть третьи вириальные коэффициенты для чистых компонент и  $C_{nms}$  (с парой разных индексов) есть перекрестные вириальные коэффициенты. Согласно [8]  $C_{nms}$  можно представить в виде суммы  $C_{nms} = C + *C_{nms}$ , в которой  $C$  не зависит от значений дипольных моментов взаимодействующих молекул, а значит, и от колебательных квантовых чисел. Значения  $C$  определялись потенциалом Леннарда–Джонса с соответствующими параметрами и неоднократно рассчитывались в литературе (нами эти значения взяты из [8]). Величины  $*C_{nms}$  показывают разность между полярными и неполярными вириальными коэффициентами, в модели потенциала Штокмайера определяются как

$$*C_{nms} = \frac{3}{2} b_0^2 \sum_{j=2}^{\infty} \sum_{i=2}^j \frac{2^j}{j!} \langle j \rangle \tau^{-1/4(2j+i+2)} Q_{j,i}^{(nms)}, \quad (9)$$

где

$$Q_{j,i}^{(nms)} = \frac{1}{3} (Q_{j,i}^{nms} + Q_{j,i}^{msn} + Q_{j,i}^{snm}), \quad (10)$$

$$Q_{j,i}^{nms} = -\frac{1}{(4\pi)^3} \Gamma \left[ \frac{1}{4} (2j - i - 2) \right] \times \\ \times \int_0^{3/4} d(y^2) \int_{(1-y^2)^{1/2}} dx \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_3 \times \\ \times \int_0^{\pi} d\theta_1 \sin\theta_1 \int_0^{\pi} d\theta_2 \sin\theta_2 \int_0^{\pi} d\theta_3 \sin\theta_3 \times \\ \times \{ A_{j,i} [F_{12}(t_1)_{nm} + \xi^3 F_{13}(t_1)_{ns} + \eta^3 F_{23}(t_1)_{ms}]^i - \\ - B_{j,i} [F_{12}(t_1)_{nm} + \xi^3 F_{13}(t_1)_{ns}]^i - \\ - C_{j,i} [F_{12}(t_1)_{nm} + \eta^3 F_{23}(t_1)_{ms}]^i - \\ - D_{j,i} [\xi^3 F_{13}(t_1)_{ns} + \eta^3 F_{23}(t_1)_{ms}]^i + F_{12}(t_1)_{nm}^i + \\ + \xi^6 F_{13}(t_1)_{ns}^i + \eta^6 F_{23}(t_1)_{ms}^i \}. \quad (11)$$

Величины  $F_{12}$ ,  $F_{13}$ ,  $F_{23}$ ,  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $A_{j,i}$ ,  $B_{j,i}$ ,  $C_{j,i}$ ,  $D_{j,i}$  приведены в [8]

Интегрирование по  $x$  и  $y^2$  требует численного расчета. В связи с этим мы ограничились рассмотрением членов ряда (9) с  $2 \leq j \leq 16$  и с  $2 \leq i \leq 8$ , так же, как и в [8]. Интегрирование проводилось на ПЭВМ методом Гаусса с шестью узлами на шести интервалах разбиения интервалов интегрирования [9].

Для контроля расчетов проводилось сравнение значений  $Q_{j,i}$  из [8] и значений  $Q_{j,i}$ , полученных из выражения (11) при  $(t_1)_{nm} = (t_1)_{ns} = (t_1)_{ms} = 1$ . Сравнение показало, что есть отличия в значениях некоторых интегралов  $Q_{j,i}$ . Полученные нами значения  $Q_{j,i}$  приводятся в таблице.

Интегралы  $Q_{j,i}$ , полученные из (11) при  $(t_1)_{nm} = (t_1)_{ns} = (t_1)_{ms} = 1$

$j \backslash i$	2	3	4	5	6	7	8
2	0,4155						
3	0,3368	0,9529					
4	0,3176	0,4378	1,0373				
5	0,2846	0,4514	0,7489	1,0213			
6	0,0958	0,6526	0,6150	1,2419	1,9997		
7	-0,7102	1,170	0,2381	2,0300	1,3140	2,9204	
8	-3,722	2,459	-1,228	3,9951	-0,1707	5,9623	1,0545
9	-14,51	5,855	-6,597	9,014	-5,0478	13,3503	-6,7210
10	-53,08	15,46	-25,67	22,68	-21,566	32,748	-29,369
11	-193,1	44,54	-93,47	62,53	-77,81	87,32	-100,02
12	-714,1	138,4	-338,7	186,5	-272,7	251,04	-328,4
13	-2711	459,9	-1249	595,7	-966	772,6	-1093
14	-10610	1626	-4734	2024	-3511	2530	-3753
15	-42876	6032	-18503	7268	-13173	8763	-13366
16	-178973	23559	-74714	27451	-51153	31968	-49470

На рис. 3 показаны зависимости приведенных третьих вириальных коэффициентов  $C_{mn}^* = C_{mn}/b_0^2$  для чистых компонент в случае, когда эти компоненты содержат молекулы, в которых возбуждена изгибная мода колебания, т.е.  $n = v_2$ . Эти зависимости, как и следовало ожидать, более существенны, чем для вторых вириальных коэффициентов  $B_m(T)$ , рис. 1,а.

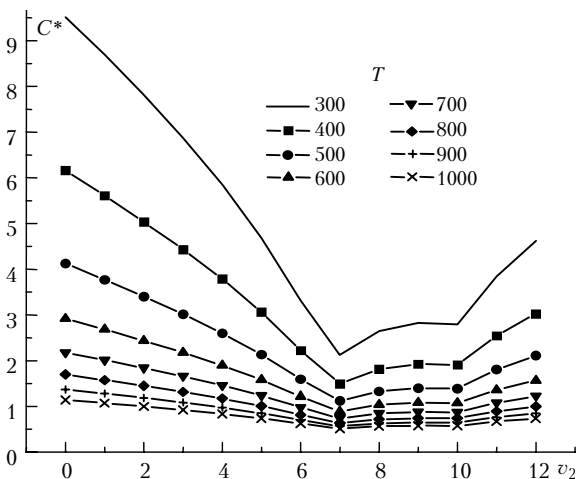


Рис. 3. Зависимость приведенного третьего вириального коэффициента  $C_n^* = C_{nm}^*$  водяного пара, содержащего 100% возбужденных молекул, от колебательного квантового числа  $n = v_2$  для различных температур  $T$ , °C

Зависимость третьего вириального коэффициента  $C_n$  от концентрации  $x_n$  возбужденных молекул рассчитывалась по формуле

$$C_n = x_n^3 C_{nmn} + 3(1 - x_n) x_n^2 C_{nm0} + 3(1 - x_n)^2 x_n C_{n00} + (1 - x_n)^3 C_{000}, \quad (12)$$

т.е., как и в случае расчета  $B_n$  (7), предполагалось, что водяной пар представляет собой 2-компонентную смесь из возбужденных и невозбужденных молекул. На рис. 4 представлены зависимости приведенного третьего вириального коэффициента  $C_n^*$  от концентрации  $x_n$  молекул, находящихся в возбужденных

изгибных состояниях  $(n) = (0, v_2, 0)$  при температуре 300 °C. Сравнивая  $C_n$  с коэффициентом  $B_n$ , можно найти, что перевод 20% молекул в возбужденное колебательное состояние  $(0, 3, 0)$  меняет коэффициент  $C_n$  на 5,9% (для  $B_n$  это изменение составляет 4,5%).

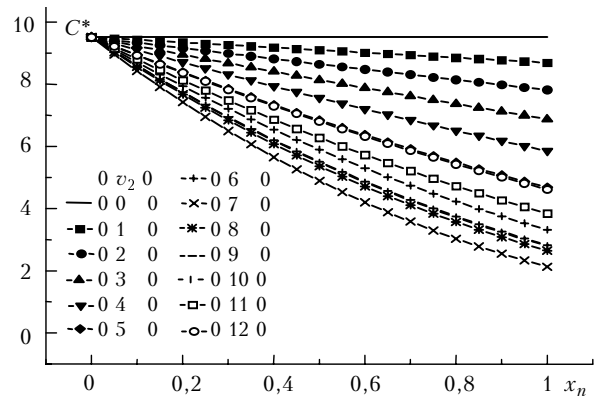


Рис. 4. Зависимость приведенного третьего вириального коэффициента  $C_n^*$  от концентрации  $x_n$  возбужденных молекул

## 4. Обсуждение

В расчетах, проведенных с использованием модельного межмолекулярного потенциала, показано, что вириальные коэффициенты водяного пара зависят от концентрации молекул  $H_2O$ , находящихся в возбужденных изгибно-колебательных состояниях. Эти зависимости наиболее существенны для малых температур и проявляются более ярко для третьего вириального коэффициента. Знание вириальных коэффициентов позволяет определить и термодинамические характеристики водяного пара, содержащего колебательно возбужденные молекулы. Расчет третьего вириального коэффициента для уравнения состояния (1) позволяет определить зависимость поведения критических констант газа от концентрации возбужденных молекул (в критической точке первая и вторая производные от давления по плотности газа (при постоянной температуре) равны нулю). Результаты такого расче-

та для ряда жестких молекул будут представлены в следующей статье.

1. *Стариков В.И., Тютчев В.Г.* Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии жестких молекул. Томск: Изд-во «Спектр», 1997. 230 с.
2. *Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И.* Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
3. *Гиршфельдер Д.О., Куртис Ч.Ф., Берд Р.* Межмолекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 929 с.
4. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
5. *Maitand G.C., Rigby H., Smith E.B., Wakeham W.A.* Intermolecular forces. Their origin and determination. Clarendon Press. Oxford, 1981. 615 p.
6. *Starikov V.I. and Michailenko S.N.* Effective dipole moment operator for nonrigid H<sub>2</sub>-X-type molecules. Application to H<sub>2</sub>O // J. Mol. Struct. 1992. V. 271. P. 119–131.
7. *Mengel M., Ensen P.* A theoretical study of the Stark effect in triatomic molecules: Application to H<sub>2</sub>O // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 169. P. 73–91.
8. *Rowlinson J.S.* The third virial coefficient of polar gases // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 827–831.
9. *Мудров А.Е.* Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. Томск: МП «РАСКО», 1991. 272 с.

*A.E. Protasevich, V.I. Starikov.* **Dependence of water vapor thermodynamical characteristics on the vibrational states of the H<sub>2</sub>O molecule.**

Calculation of dependence of the H<sub>2</sub>O second and third virial coefficients on the H<sub>2</sub>O molecule vibrational states is performed. The model Stockmayer intermolecular potential was used, taking into account dipole-dipole interaction between excited molecules. Strong dependence of the virial coefficients on the concentration of molecules, in which the vibration bending mode is excited, is found. The phenomenon causes essential variations of thermodynamical parameters of such excited molecules.