

УШИРЕНИЕ Q-ПОЛОСЫ ФЕРМИЕВСКОГО ДУБЛЕТА $N_1/2N_2$ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Валеев А.А.

Камышинский технологический институт (филиал)

*ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», Камышин,
waleev@mail.ru*

Данная работа посвящена исследованию АСКР-спектра Q-полосы фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода вблизи критической точки. Показано, что критическое уширение не чувствительно к малым отклонениям по температуре и плотности от критической точки.

Ключевые слова: критические явления, двуокись углерода, АСКР, спектральная ширина.

Рассеяние света уверенно зарекомендовало себя как инструмент для исследования флуктуаций плотности и их динамики вблизи критической точки фазового перехода газ-жидкость. В последнее время несколько научных коллективов осуществили измерения ширины комбинационно активных переходов разных сред в ее окрестности [1, 2, 19, 17, 27, 22, 6, 7, 8, 18, 24]. В отличие от O_2 [6], N_2 [7, 8, 18], и HD [24]; двуокись углерода [1, 2, 19] (Q-полоса 1388 см^{-1}) наряду с N_2O [17], этаном [27] и CHF_3 [22] не проявляет явным образом критического уширения. Этому факту до сих пор не удалось получить объяснения. В настоящей работе будет показано, как можно оценить критическое уширение и учесть его роль в формировании КАРС-спектра Q-полосы фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода.

Критическое уширение рассматриваемой Q-полосы уже было исследовано в работах Х.Л. Штрауса и Ш. Мукамела [25]. Диапазоном исследования данной работы являются области, прилегающие к критической точке. Также в данной работе предложен и использован альтернативный подход для исследования неупругого канала уширения в широком диапазоне плотностей.

Полный спектральный отклик формируется под влиянием следующих фак-

торов: эффекта Доплера, вращательно-колебательного взаимодействия, ориентационно-колебательного взаимодействия, неупругой передачи энергии, упругой дефазировки. Было обнаружено [4] и определено [3], что вращательно-колебательное взаимодействие Q-полосы 1285 см^{-1} существенно отличается от такового Q-полосы 1388 см^{-1} , что явилось неожиданным результатом. Тем не менее, при плотностях более $0.2\rho_c$ (ρ_c — критическая плотность), двумя первыми факторами, формирующими спектральный отклик, можно пренебречь в связи с коллапсом. [4] Ориентационно-колебательное взаимодействие растет с плотностью и является заметным, в данном случае, при плотностях выше критической. Упругая дефазировка при плотностях, близких к ρ_c , обусловлена преимущественно флуктуациями плотности. Особенности этого канала дефазировки вблизи критической точки хорошо известны [16].

Для расчета упругой дефазировки флюид представляется в виде N двухуровневых частиц, взаимодействующих парными аддитивными силами. Основное состояние обозначим как $|a\rangle$, возбужденное — как $|b\rangle$. Мы обозначим взаимодействие двух атомов в состоянии $|a\rangle$ с помощью $V_a(Q)$, а одного атома в состоянии $|a\rangle$ и другого — в состоянии $|b\rangle$ с помощью $V_b(Q)$;

тогда взаимодействие, ответственное за уширение спектра, можно записать в виде $U \equiv V_b(Q) - V_a(Q) - \langle V_b(Q) - V_a(Q) \rangle$.

Здесь Q — расстояние между атомами. В этом выражении сделано предположение, что состояние частицы не влияет на ее траекторию. Форма спектрального отклика данной системы может быть представлена в следующем виде [16]

$$T_2^i = 2T_1,$$

где $T_2^i = 2T_1$ — время дефазировки, обусловленной неупругой передачей энергии.

$$\varphi(\tau) = \langle \Phi^2 \rangle - \langle \Phi \rangle^2 = \int_0^\tau d\tau_1 (\tau - \tau_1) \langle U(\tau, \tau_1) \rangle \quad (1)$$

где Φ — случайный фазовый сдвиг дефазироваемого перехода.

В пределе однородного уширения, член $\langle U(\tau_1)U(0) \rangle$ в 1 уменьшается в e раз за время τ , при котором $\varphi(\tau)$ значительно меньше 1. Для много больших значений τ можно записать

$$\varphi(\tau) = \tau \int_0^\infty d\tau_1 \langle U(\tau_1)U(0) \rangle \quad (2)$$

$\varphi(\tau)$ будет рассчитан с помощью уравнения (9) в [16]. Для верхнего предела k использована следующая оценка

$$k_{\max} = \pi \sqrt[3]{I}, \quad (3)$$

где n — средняя численная плотность.

Уравнения состояния [23, 9, 26] позволяют рассчитать не только сжимаемость, но и термическую диффузию. Уравнение состояния [28], использованное для определения самодиффузии, дает точность 7%. U_0 (ур-е (4с) в [16]) было оценено из спектроскопических наблюдений,

$$U_0^2 = (\partial\Omega / \partial n),$$

где Ω — средняя частота спектрального профиля.

$(\partial\Omega/\partial n)^2$ изменяется, когда плотность пересекает окологривитическую область.

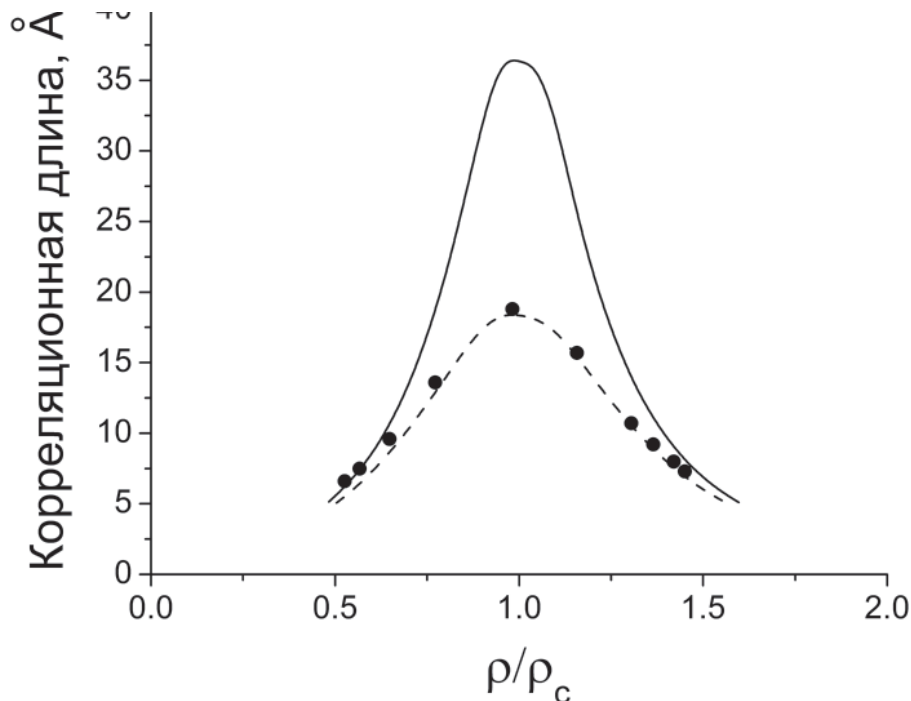


Рис. 1. Длина корреляции в CO_2 как функция приведенной плотности для температур $33^\circ C$ (рассчитанные результаты показаны сплошной линией) и $37,1^\circ C$ ($1.02 T$) (рассчитанные и экспериментальные результаты показаны штриховой линией и кружками, соответственно).

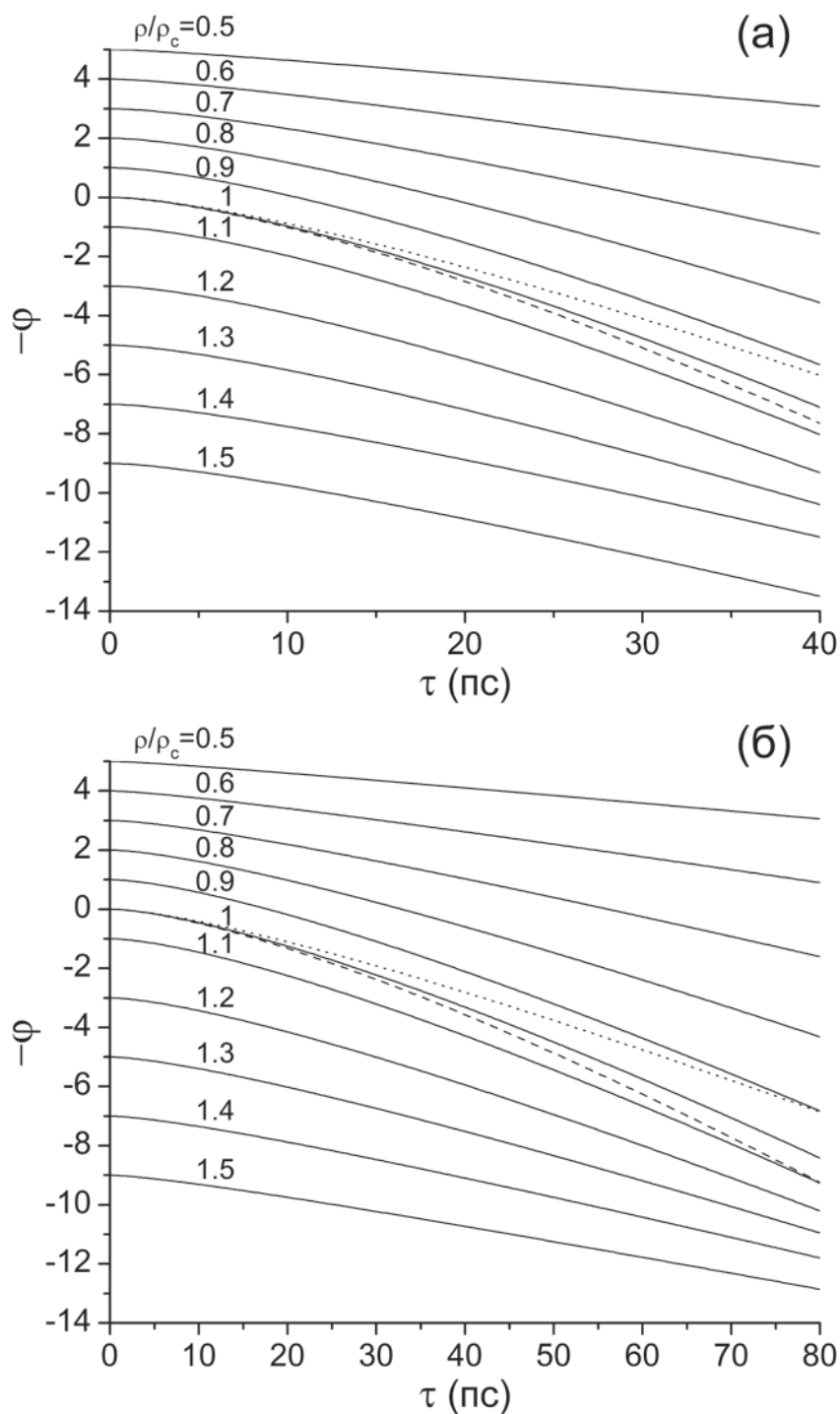


Рис. 2. Рассчитанные логарифмические отклики $-\phi$ Q-полос 1285 см^{-1} (а) и 1388 см^{-1} (б) фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ CO_2 для температуры 33°C .

Графики надписаны значениями приведенной плотности и сдвинуты по вертикали для удобства. Штриховыми и пунктирными линиями показаны отклики для температур 32°C и 36°C , соответственно.

К сожалению, на данный момент, не получено точных данных для околокритических температур. Таким образом, значения $(\partial\Omega/\partial n)^2$ полагаются независимыми от плотности для каждой Q-полосы и более детально обсуждаются в параграфе III.

Уравнение (9) в [16] содержит длину корреляции. Значения и формулы расчета корреляционной длины для CO₂ были опубликованы в нескольких статьях. Одни работы [15, 14, 12] ограничены рассмотрением исключительно случая критической изоохоры, в то время как область исследования других [21, 13, 11, 20] распространяется вне изоохоры. Уравнение (6.10) из [13] позволяет рассчитать длину корреляции,

$$\xi = \xi_0 [(\chi_T^*(\rho, T) - \chi_T^*(\rho, T_{ref})) T_{ref} / T] / \Gamma,$$

где $\xi_0 = 1.5 \text{ \AA}$, $\Gamma = 0.0481$, T_{ref} — опорная температура, подобранная таким образом, что критическое увеличение теплопроводности пренебрежимо мало для температур, больших T_{ref} . $\chi_T^*(\rho, T) = \chi_T P_c / \rho$, $\chi_T = \rho(\partial\rho / \partial P)$ симметризованная изотермическая сжимаемость, $\gamma = 1.239$ и $\nu = 0.630$ — критические экспоненты. В настоящей работе использовано $T_{ref} = (3/2)T_c$. Примеры расчета корреляционной длины показаны на рис. 1.

Полученные результаты количественно согласуются с экспериментальными данными [20] (рис. 1, кружки) в диапазоне, где аппроксимирующая функция статического структурного фактора Фишера-Бурфорда (уравнение (8) в [16], а также [10, 5]) чувствительна к длине корреляции (т. е. где последняя больше среднего межатомного расстояния $\approx 5 \text{ \AA}$).

Рассчитанные логарифмические отклики -φ Q-полос 1285 см⁻¹ и 1388 см⁻¹ фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ для температуры 33°C показаны на рис. 2.

Как ожидалось [16], отклики сильнее проявляют неоднородные свойства вблизи критической точки. Отклики при температуре 32°C не демонстрируют весомых различий на временах, при которых уровень отклика больше, чем 1/е от начального. Данный факт свидетельствует о том,

что критическое уширение не чувствительно к малым отстройкам температур относительно критической. То же самое справедливо, когда смещение относительно критической точки берется по плотности. Таким образом, температуру 33°C можно считать «эквивалентной критической» с точки зрения спектроскопии. Существует еще одна причина выбора данной температуры. Она состоит в более высокой точности эксперимента на шкале плотности, чем для температур, более близких к критической.

В настоящей работе рассчитаны отклики Q-полос 1285 см⁻¹ и 1388 см⁻¹ фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода. Новые данные термодинамических свойств и корреляционной длины, доступные на сегодняшний день, позволяют расширить область исследования по плотности и температуре вдали от критической точки. Показано, что критическое уширение не чувствительно к температуре и плотности вблизи критической точки.

Список литературы

1. Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Valeev A.A., Gordiyenko V.M., Kireev V.V., Morozov V.B., Olenin A.N., Popov V.K., Tunkin V.G., Yakovlev D.V. // J. Raman Spectrosc. 2003. Т. 34. № 12. С. 952.
2. Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Гордиенко В.М., Киреев В.В., Морозов В.Б., Оленин А.Н., Попов В.К., Тункин В.Г., Яковлев Д.В. // Quantum Electronics. 2004. Т. 34. № 1. С. 86.
3. Arakcheev V.G., Kireev V.V., Morozov V.B., Olenin A.N., Tunkin V.G., Valeev A.A., Yakovlev D.V. // J. Raman Spectrosc. 2007. Т. 38. № 8. С. 1046.
4. Morozov V., Mochalov S., Olenin A., Tunkin V., Kouzov A. // J. Raman Spectrosc. 2003. Т. 34. № 12. С. 983.
5. Chang R.F., Burstyn H., Sengers J.V. // Phys. Rev. A. 1979. Т. 19. № 2. С. 866.
6. Clouter M.J., Kiefte H., Ali N. // Phys. Rev. Lett. 1978. Т. 40. № 18. С. 1170.
7. Clouter M.J., Kiefte H. // Phys. Rev. Lett. 1984. Т. 52. № 9. С. 763.
8. Clouter M.J., Kiefte H., Deacon. C.G. // Phys. Rev. A. 1986. Т. 33. № 4. С. 2749.
9. Feghhour A., Wakeham W.A., Ves-

- vic V. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. T. 27. №8. C. 31.
10. Fisher M.E., Burford R.J. // Phys. Rev. 1967. T. 156. № 2. C. 583.
11. Fisher M.E., Zinn S. // J. Phys. A. 1998. T. 31. № 37. C. L629.
12. Garrabos Y., Palencia F., Lecoutre C., Erkey C., Le Neindre B. // Phys. Rev. E. 2006. T. 73. № 2. C. 026125.
13. Luettmer-Strathmann J., Sengers J.V., Olchowoy G.A. // J. Chem. Phys. 1995. T. 103. № 17. C. 7482.
14. Lunacek J.H., Cannell D.S. // Phys. Rev. Lett. 1971. T. 27. № 13. C. 841.
15. Maccabee B.S., White J.A. // Phys. Rev. Lett. 1971. T. 27. № 8. C. 495.
16. Mukamel S., Stern P.S., Ronis D. // Phys. Rev. Lett. 1983. T. 50. № 8. C. 590.
17. Musso M., Asenbaum A., Keutel D., Seifert F., Oehme K.-L. // Phys. Rev. Lett. 1996. T. 77. № 1. C. 2746.
18. Musso M., Matthai F., Keutel D., Oehme K.-L. // J. Chem. Phys. 2002. T. 116. № 18. C. 8015.
19. Nakayama H., Saitow K., Sakashita M., Ishii K., Nishikawa K. // Chem. Phys. Lett. 2000. T. 320. №№ 3-4. C. 323.
20. Nishikawa K., Morita T. // Chem. Phys. Lett. 2000. T. 316. №№ 3-4. C. 238.
21. Olchowoy G.A., Sengers J.V. // Phys. Rev. Lett. 1988. T. 61. № 1. C. 15.
22. Saitow K., Nakayama H., Ishii K., Nishikawa K. // J. Phys. Chem. A. 2004. T. 108. № 27. C. 5770.
23. Span R., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. T. 25. № 6. C. 1509.
24. Staniaszek P., Clouter M.J., Kieft H. // Can. J. Phys. 1988. T. 66. № 4. C. 358.
25. Strauss H.L., Mukamel S. // J. Chem. Phys. 1984. T. 80. № 12. C. 6328.
26. Vesovic V., Wakeham W.A., Olchowoy G.A., Sengers J.V., Watson J.T.R., Millat J. // J. Phys. Chem. Ref. Data 1990. T. 19. № 3. C. 763.
27. Wood K.A., Strauss L. // J. Chem. Phys. 1983. T. 78. № 6. C. 3455.
28. Yu Yang-Xin, Gao Guang-Hua. // Fluid Phase Equilibria. 1999. T. 166. № 1. C. 111.

NEAR-CRITICAL BROADENING OF CARBON DIOXIDE $N_1/2N_2$ FERMI DYAD Q-BRANCH

Valeev A.A.

*Kamyshin Technological Institute (branch)
of Volgograd State Technical University, Kamyshin,
waleev@mail.ru*

The given work is dedicated to comprehensive study of the critical broadening of carbon dioxide $v_1/2v_2$ Fermi dyad Q-branch CARS-spectra in the vicinity of the critical point. It has been shown that the critical broadening is not sensitive to small temperature and density offsets from the critical point.

Keywords: critical phenomena, carbon dioxide, CARS, spectral width.