

ОСОБЕННОСТИ УШИРЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС В СПЕКТРЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

¹В. Г. Аракчеев, ²В. Н. Баграташвили, ¹А. А. Валеев, ¹В. Б. Морозов*,
²В. К. Попов

¹Физический факультет и Международный учебно-научный лазерный центр
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
Троицк, Московская область, Россия

*morofov@phys.msu.ru

Поступила в редакцию 30.03.2010 г.

Представлены результаты измерений уширения и сдвига Q -полос $1388/1285\text{ см}^{-1}$ Ферми-дублета двуокиси углерода с помощью спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света в широком диапазоне плотностей ($0,1\rho_c < \rho < 1,9\rho_c$), реализуемом при сжатии в газообразном и конденсированном состоянии при температурах вблизи критического значения (приведенные значения температуры $T_c = 0,995; 1,000; 1,006$). При плотностях выше критического значения ρ_c ширина Q -полос не увеличивается с ростом плотности, а низкочастотная Q -полоса вплоть до значения плотности $1,7\rho_c$ демонстрирует значительное сужение. Основной причиной аномального поведения является прогрессирующее сужение спектрального вклада, обусловленное особенностями вращательного обмена в конденсированной фазе и не связанное непосредственно с близостью к критической точке. Уточненная оценка величины критического уширения составляет около 10 % от ширины для высокочастотной и 15 % для низкочастотной Q -полос.

Ключевые слова: критическая точка, двуокись углерода, колебательная спектроскопия, спектроскопия КАРС, уширение и сдвиг спектральных линий.

ВВЕДЕНИЕ

Колебательная спектроскопия — один из наиболее информативных методов изучения сверхкритических сред (СКС) [1]. Центральным вопросом спектроскопии СКС является определение интенсивности, формы, ширины и сдвига спектральных линий, служащих индикаторами состояния среды и особенностей межмолекулярных взаимодействий. Спектроскопическая диагностика СКС может использоваться как для контроля технологических процессов, основанных на применении СКС, так и для определения микроструктуры СКС [2], в том числе при заполнении ими пор твердотельных субстратов [3, 4].

Молекулярные спектры двуокиси углерода в газовой фазе подробно изучены методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [5]. Начиная с самого раннего периода развития спектроскопии КР, большое число исследований было посвящено изучению особенностей структуры и уширения Q -полос Ферми-диады $\nu_1/2\nu_2$ ($1388/1285\text{ см}^{-1}$) в

газовой фазе. Однако данные о спектральном поведении обеих компонент в конденсированном состоянии, в окрестности фазового перехода газ — жидкость и вблизи критической точки до сих пор остаются фрагментарными, что затрудняет их однозначную интерпретацию. Для целей спектроскопической диагностики представляется важным получение информации об уширении и сдвиге линий в широком диапазоне плотности в окрестностях критической температуры.

Заметное уширение в непосредственной близости от критической точки (критическое уширение) испытывают линии изотропных спектров ряда простых молекулярных сред, в то же время другие среды критического уширения не проявляют [6—9]. Приближение к критической точке характеризуется нарастанием крупномасштабных флуктуаций плотности $\langle \delta \rho_l \rangle$, при которых ее локальное (эффективное) значение ρ_l заметно отличается от усредненного по объему $\langle \rho \rangle$: $\langle \delta \rho_l \rangle = \rho_l - \langle \rho \rangle$. Поэтому в качестве универсального критерия для оценки возможности наблюдения заметного критического уширения может служить величина удельного сдвига, то есть изменения с плотностью сдвига частоты колебательного спектра в сжатом газообразном и жидком состоянии $\delta = d\langle \Delta \omega(t) \rangle / d\rho$ [10]. Начиная с первых работ по систематическому исследованию спектрального поведения компонент Ферми-диады двуокиси углерода, выполненных еще в долазерный период [11] или позже, с использованием лазерной спектроскопии КР [12], внимание обращалось на весьма значительный спектральный сдвиг $\Delta \omega(\rho) = \omega(\rho) - \omega_0$ при изменении плотности ρ . Поэтому казалось бы естественным ожидать заметного критического уширения. Вместе с тем, результаты первых экспериментов показали отсутствие какого-либо эффекта [13], хотя в данном случае это могло объясняться низким спектральным разрешением. По результатам измерений методом спонтанного КР вдоль критической изохоры в работе [14] был сделан вывод о наличии небольшого (5 %) критического уширения высокочастотной компоненты, этот же эффект для низкочастотной компоненты оказался более значительным (25 %). Измерения [15], проведенные также методом спонтанного КР для высокочастотной компоненты, не выявили ее критического уширения. Авторы отметили неизменность значений ширины линии при изменении плотности при $\rho > \rho_c$ и их примерное равенство для всех измеренных температур. При этом не приводилось данных о ширине, сдвиге и характере критического уширения низкочастотной компоненты, однако было указано на существенные особенности ее спектрального поведения по сравнению с высокочастотной. В нашей более ранней работе [16], выполненной с использованием спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС), 40—50 % превышение ширины линии низкочастотной компоненты 1285 см^{-1} вблизи критической точки над ее значением в сжатой жидкости было в основном приписано критическому уширению. Сопоставление результатов работ [14—16] в первую очередь свидетельствует о различиях в спектральном поведении компонент дублета в области фазового перехода и критической точки. Необходимо понять, в какой степени это обусловлено разным критическим поведением, а в какой — некритическими особенностями механизмов дефазировки. В наших предыдущих работах поведение ширины и сдвига обеих компонент Ферми-диады при докритической температуре в газовой [17—19] и жидкой [20] фазах было исследовано более подробно. Было установлено, что спектр низкочастотной Q -полосы демонстрирует значительное сужение при сжатии жидкости в диапазоне плотностей или концентраций частиц флюида $320 \div 400 \text{ Амага}$ (1 Амага соответствует плотности частиц газа при 1 атм и 273 К, т.е. мольной концентрации $44,617 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ или концентрации молекул $2,7037 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) [20].

Наблюдаемая зависимость была трактована как прогрессирующее сужение спектрального вклада [21], обусловленного компонентами вращательной структуры при их слиянии в единый контур. Условия проявления данного эффекта у низкочастотной Q -полосы существенно различаются по сравнению со случаем высокочастотной, демонстрирующей коллапс и прогрессирующее сужение в газе при давлениях существенно ниже атмосферного [17, 19].

Настоящая статья продолжает цикл работ [3, 4, 16—20] по изучению методом КАРС параметров Ферми-диады двуокиси углерода в до- и сверхкритической области. Чтобы избежать имеющейся в литературе неоднозначности трактовки соответствия верхнего и нижнего уровней Ферми-диады модам ν_1 и $2\nu_2$ [20, 22], мы обозначаем переходы из нулевого колебательного состояния на верхний и нижний уровни дублета и соответствующие им Q -полосы как высокочастотные (1388 см^{-1}) и низкочастотные (1285 см^{-1}) либо приводим значения их волновых чисел. В статье изучаются особенности поведения спектральных ширин и сдвигов обеих Q -полос как функций плотности в диапазоне $0,1\rho_c < \rho < 1,9\rho_c$, то есть при изменении состояния от газообразного до сильно сжатого конденсированного, при докритической ($29,6\text{ °C}$), окологкритической ($31,1\text{ °C}$) и сверхкритической ($33,0\text{ °C}$) температурах. Соответствующие значения приведенной температуры $T_r = T/T_c$, где значения T и T_c приводятся в абсолютной шкале температур, составляют 0,995, 1,000 и 1,006. Представлен сравнительный анализ параметров и механизмов уширения обеих Q -полос и уточнена оценка величины их критического уширения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры сигнала рассеяния регистрировались с помощью КАРС-спектрометра, аналогичного описанному в наших работах [4, 16]. Бигармоническая накачка осуществлялась импульсами второй гармоники (ω_1) излучения задающего генератора и импульсами лазера на красителе (ω_2), разность частот которых настраивалась на частоту исследуемой Q -полосы ($\omega_1 - \omega_2 = \Omega$). В качестве зондирующих использовались импульсы второй гармоники (вырожденный вариант КАРС). Характеристики излучения накачки: ω_1 — длина волны 532 нм, длительность 15 нс, ширина линии спектра на полувысоте (далее — ширина линии) $0,05\text{ см}^{-1}$, энергия в импульсе 120 мкДж; ω_2 — центральная длина волны 575 нм для низкочастотной и 571 нм для высокочастотной Q -полос, длительность ~ 12 нс, ширина линии 15 см^{-1} , энергия 200 мкДж. Излучения ω_1 и ω_2 после сведения на диэлектрическом зеркале фокусировались в кювету с двуокисью углерода линзой с фокусным расстоянием 17 см. Для наиболее широкой, низкочастотной, Q -полосы ширина линии достигала в максимуме $\sim 3\text{ см}^{-1}$, максимальный частотный сдвиг составлял $\sim 5\text{ см}^{-1}$. Таким образом, спектр возбуждения накрывал спектр исследуемой Q -полосы (широкополосный вариант КАРС). Ширина регистрируемого спектрального окна составляла $\sim 40\text{ см}^{-1}$. При этом, чтобы избежать искажения регистрируемых спектров вследствие свертки со спектром лазера на красителе, в процессе записи КАРС-спектров частота лазера на красителе сканировалась в пределах диапазона $\sim 20\text{ см}^{-1}$, на границах которого обеспечивалось полное затухание резонансного сигнала. Сканирование осуществлялось с шагом $0,5\text{ см}^{-1}$ с усреднением по 15 лазерным импульсам на каждом шаге. В экспериментах использовалась коллинеарная схема сведения световых пучков в объеме взаимодействия. Следует отметить, что такая схема не является оптимальной с точки зрения выполнения

условий фазового согласования [23] из-за дисперсии показателя преломления жидкой двуокиси углерода. Однако ее использование делает измерения более воспроизводимыми и значительно повышает точность частотной привязки измеряемых спектров. Сигнал на антистоксовой частоте заводился в двойной монохроматор с решетками 2400 шт./мм и обратной линейной дисперсией 1,3 нм/мм. Изображение спектров с выхода монохроматора через увеличивающую оптическую систему передавалось на ПЗС-камеру с усилителем яркости. Увеличение варьировалось от 5 (в газе) до 3 (в сжатом конденсированном состоянии). При этом интегральная аппаратная функция системы регистрации в зависимости от используемого увеличения составляла от 0,5 до 0,7 см⁻¹. Аппаратное спектральное разрешение определялось путем регистрации спектра второй гармоники и учитывалось при определении истинной ширины Q -полос (минимальная ширина зарегистрированных спектров составляла 0,7 см⁻¹).

Кювета высокого давления из нержавеющей стали с цилиндрическим рабочим объемом диаметром 16 мм и длиной 8 мм помещалась на тепловом контакте внутри нагревателя, заключенного в теплоизолирующую оболочку. Нагревателем являлся массивный дюралевый блок с закрепленными на нем двумя транзисторами, выполнявшими функцию управляемых термоэлементов. Посредством стального капилляра и вентиля кювета соединялась с пневмопрессом объемом 200 мл. Окна кюветы выполнены из кварцевых пластин толщиной 10 мм. Двуокись углерода (чистота не хуже 99,99 %) через стальной капилляр поступала в кювету из баллона. С помощью пневмопресса газ в кювете сжимался до требуемого давления. Давление в кювете измерялось с помощью цифрового мембранного манометра. При паспортной точности манометра 0,01 атм точность абсолютных измерений была не хуже 0,1 атм. Пересчет измеряемых значений давления p в плотность ρ осуществлялся с использованием уравнения состояния [24]. Температура нагревателя устанавливалась и поддерживалась с помощью устройства термостабилизации. Датчиком температуры служил генератор на основе термочувствительного кварцевого резонатора, закрепленный в непосредственной близости к кювете внутри термоизолирующей оболочки. Точность определения температуры в кювете при этом составляла 0,05 °С (при шаге дискретизации 0,001 °С). После каждого изменения температуры или давления перед началом следующего измерения система выдерживалась примерно в течение часа для установления в кювете термодинамического равновесия. Точная привязка термодатчика по температуре осуществлялась путем настройки на ее критическое значение с помощью интерференционного метода [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения при каждой из трех температур производились в диапазоне давлений, соответствующих плотностям от ~20 до 455 Амага. Величина критической плотности двуокиси углерода 0,461 г/см³, выраженная в Амага, составляет $\rho_c = 238$ Амага. При 29,6 °С область плотностей вблизи критического значения от ~160 Амага до ~320 Амага оказывается недостижимой. На рис. 1 приведены примеры экспериментальных спектров обеих Q -полос, измеренных при 33,0 °С. Форма спектров близка к лоренцевой при всех измеренных плотностях и температурах. Центральная частота и ширина каждого спектра определялись на основе соответствующей подгонки с учетом аппаратной функции. Результаты их определения приведены на рис. 2.

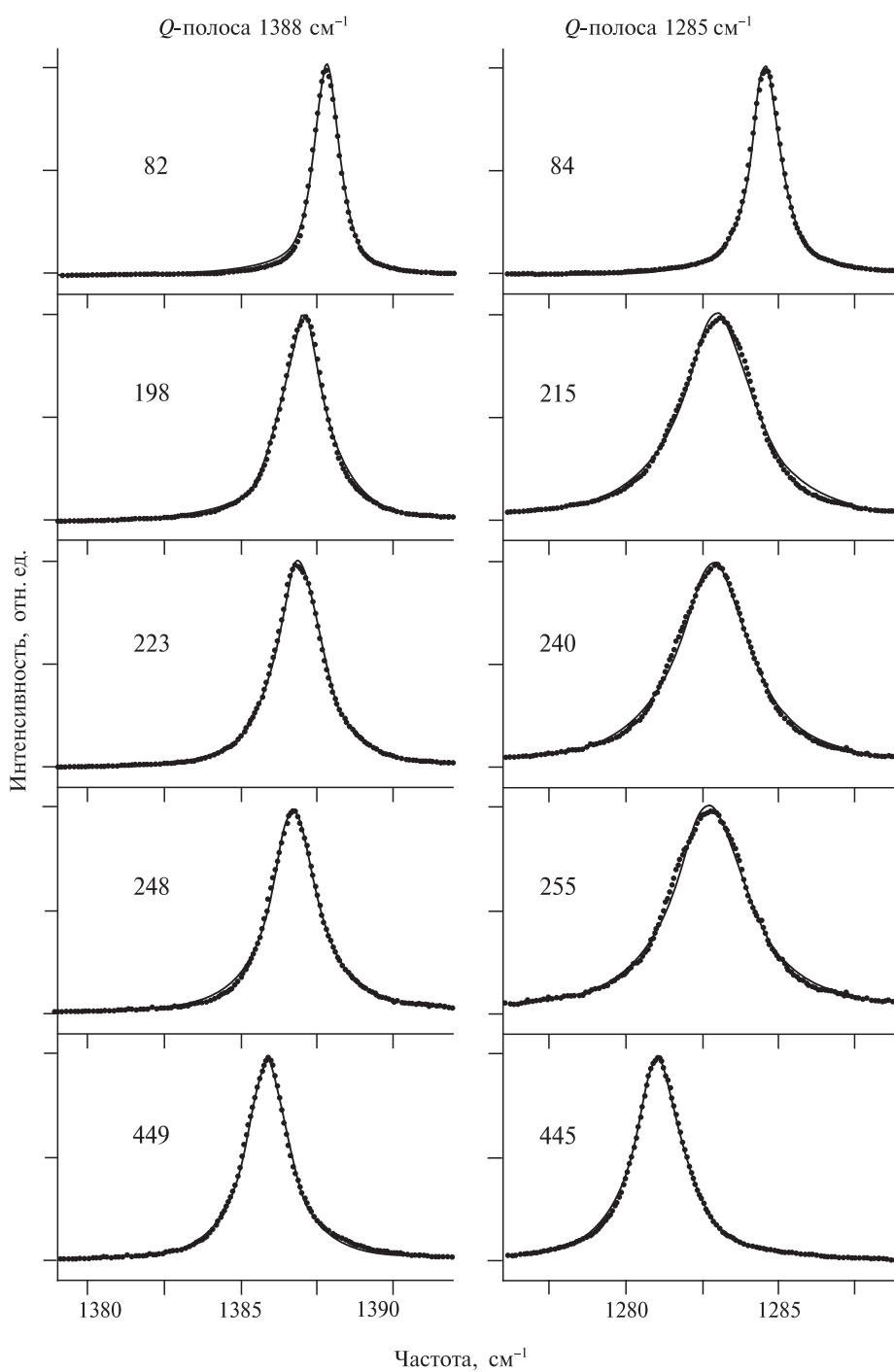


Рис. 1. Примеры экспериментальных спектров высокочастотной (слева) и низкочастотной (справа) Q -полос Ферми-дублета, измеренных при сверхкритической температуре $33,0\text{ }^\circ\text{C}$ при различных плотностях (значения в Амага приведены на графиках). Сплошные линии соответствуют результатам лоренцевой аппроксимации спектров

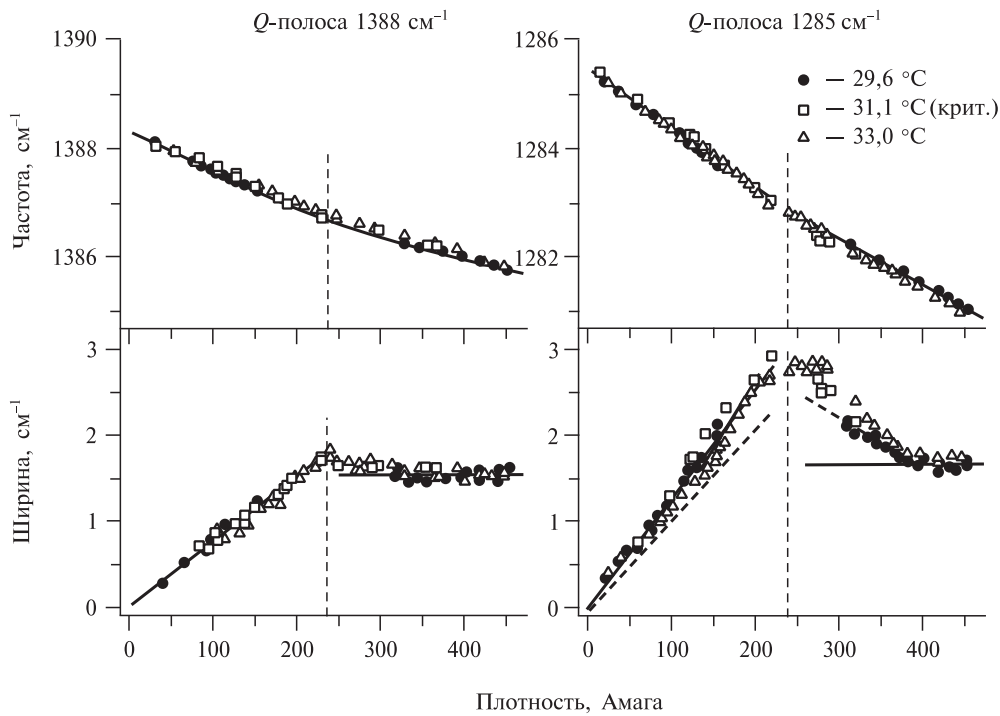


Рис. 2. Зависимости центральной частоты (верхние кривые) и ширины (нижние кривые) КАРС-спектров высокочастотной (слева) и низкочастотной (справа) Q -полос Ферми-дублета от плотности при температурах вблизи критической. Сплошные линии соответствуют линейной аппроксимации зависимостей сдвига центральной частоты и ширины Q -полос от плотности в газе и в жидкости при докритической температуре. На графике ширины спектра низкочастотной Q -полосы: пунктирная линия в диапазоне плотностей газовой фазы соответствует величине вклада упругой дефазировки, пунктирная линия в диапазоне плотностей конденсированной фазы соответствует ходу зависимости в диапазоне плотностей 320 ÷ 400 Амага при докритической температуре

Спектральный сдвиг

Обе Q -полосы сдвигаются с ростом плотности ρ в низкочастотную область (рис. 2, верхние графики), что является следствием возрастающего сопротивления колебаниям со стороны молекулярного окружения. Экспериментальные точки, для удобства сравнения представленные на единых для всех трех температур графиках, для каждой из двух Q -полос образуют общую зависимость с двумя практически линейными участками, соответствующими газовой и жидкой («жидкоподобной») фазам, с плавным перегибом в окрестности ρ_c . Характер поведения частотных сдвигов может быть описан с помощью следующих соотношений:

$$\frac{\omega_{gas}^{H,L}(\rho)}{2\pi c} = \frac{\omega_0^{H,L}}{2\pi c} + \delta_{gas}^{H,L} \cdot \rho, \quad \frac{\omega_{liq}^{H,L}(\rho)}{2\pi c} = \left(\frac{\omega_0^{H,L}}{2\pi c} + \delta_{gas}^{H,L} \cdot \rho_c \right) + \delta_{liq}^{H,L} \cdot (\rho - \rho_c). \quad (1)$$

Здесь зависящие от плотности центральные частоты обозначены $\omega_{gas,liq}^{H,L}(\rho)$, а соответствующие значения невозмущенных частот $\omega_0^{H,L}$ определяются как [5]

$$\frac{\omega_0^H}{2\pi c} = 1388,3 \text{ см}^{-1}, \quad \frac{\omega_0^L}{2\pi c} = 1285,5 \text{ см}^{-1} \quad (2)$$

Коэффициенты сдвига соответствуют значениям, измеренным в [20] для газа $\delta_{gas}^H = -7,0(5) \cdot 10^{-3}$, $\delta_{gas}^L = -10,8(7) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$ и жидкости $\delta_{liq}^H = -4,0(8) \cdot 10^{-3}$ и $\delta_{liq}^L = -8,4(4) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$. Верхние индексы соответствуют высокочастотной (H) и низкочастотной (L) полосам. Нижние индексы обозначают принадлежность газу (gas) или жидкости (liq). Абсолютные значения коэффициентов сдвига в газе заметно больше, чем в жидкости. Сплошные линии на верхних графиках рис. 2, соответствующие усредненным значениям коэффициентов сдвига в жидкости и в газе, пересекаются вблизи ρ_c . Коэффициенты сдвига, определенные для газовой и жидкой фаз, сохраняют свои значения вблизи критической температуры и при небольшом ее превышении. Таким образом, имея в виду особенности проявления спектрального сдвига, поведение окологкритической и сверхкритической среды можно охарактеризовать как «газоподобное» и «жидкоподобное» при плотностях соответственно ниже и выше ρ_c . Такие особенности поведения спектрального сдвига ранее отмечались для высокочастотной полосы [15], где указывалось на уменьшение величины удельного сдвига при плотностях выше ρ_c , но из-за значительной погрешности измерений численная оценка не производилась. Таким образом, первое из уравнений (1) описывает поведение спектрального сдвига в газовой («газоподобной») фазе ($\rho < \rho_c$), а второе — в жидкой («жидкоподобной») фазе ($\rho > \rho_c$). Положение ρ_c дополнительно обозначено на каждом графике тонкой вертикальной штрих-пунктирной линией. Отметим, что значения коэффициентов сдвига низкочастотной полосы превышают соответствующие значения высокочастотной полосы примерно в 1,5 раза в газе и в 2 раза в жидкости.

Спектральная ширина

Спектральные ширины обеих Q -полос линейно растут с плотностью вплоть до ρ_c (рис. 2, нижние графики). Максимальные значения при 31,1 и 33,0 °С составляют $\Gamma_{max}^H \approx 1,7 \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma_{max}^L \approx 2,8 \text{ см}^{-1}$. Наклонные прямые сплошные линии соответствуют усредненным величинам коэффициентов уширения $\gamma_{gas}^H = 7,8(3) \cdot 10^{-3}$ и $\gamma_{gas}^L = 12,8(5) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$, полученным при 29,6 °С [20]. При $\rho > \rho_c$ ширины обеих Q -полос с плотностью перестают увеличиваться. Более того, ширина высокочастотной Q -полосы незначительно уменьшается от максимального значения вблизи ρ_c до уровня, остающегося практически неизменным в диапазоне плотностей 320 ÷ 450 Амага и совпадающего с результатом усреднения для докритической жидкости 1,55(7) см^{-1} [20], который обозначен на графике горизонтальной сплошной линией. Поведение низкочастотной Q -полосы существенно иное. До 400 Амага она демонстрирует значительное (~40 %) сужение с ростом плотности, после чего вплоть до 450 Амага ее ширина остается неизменной, близкой к значению 1,67(6) см^{-1} в сильно сжатой жидкости [20], обозначенному горизонтальной сплошной линией. При 31,1 и 33,0 °С усредненная на участке 320 ÷ 400 Амага величина коэффициента сужения $d\Gamma_{scf}^L/d\rho \approx -17,0 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$. При 29,6 °С тоже имеет место значительное, но меньшее по величине сужение. Соответствующая его значению $d\Gamma_{liq}^L/d\rho \approx -11,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{Амага}$ наклонная линия показана пунктиром. Причина этого сужения не связана с близостью критической точки, а определяется особенностями механизма дефазировки низкочастотной Q -полосы по сравнению с высокочастотной [20].

Уширение полосы 1388 см^{-1} при плотностях выше ~ 1 Амага определяется колебательной дефазировкой [17, 19], описываемой временем T_2 . Вкладом релаксации энергии с временем T_1 обычно можно пренебречь [26]. Линейный рост ширины линии в газе соответствует справедливости ударного приближения при описании столкновений во всем диапазоне плотностей. При переходе в жидкость механизм упругой колебательной дефазировки, обусловленной взаимодействием с окружающими молекулами, продолжает оставаться определяющим. При этом ширина практически перестает зависеть от плотности, что обусловлено, очевидно, малостью взаимных перемещений молекул жидкости и неизменностью состава молекулярного окружения. Картина уширения низкочастотной Q -полосы оказывается иной. Как было показано в [18], наряду с колебательной дефазировкой, роль которой становится преобладающей при плотностях свыше 20 Амага, в общем уширение и в более сильно сжатом газе дает заметный вклад неоднородное уширение, обусловленное наличием протяженной вращательной структуры. При плотностях $0,5\text{--}3,0$ Амага происходит слияние (коллапс) вращательных компонент низкочастотной Q -полосы в общий бесструктурный контур, который внешне слабо меняется при дальнейшем увеличении плотности газа вплоть до максимальных измеряемых значений. В соответствии с полученными оценками при плотности газа 160 Амага дополнительный вклад, обусловленный вращательной структурой спектра, в общую ширину составляет $\sim 0,4 \text{ см}^{-1}$. Однородная ширина $\bar{\Gamma}_{gas}^L$ в газе связана с уширением $\bar{\gamma}_{gas}^L$ и соответствующим приведенным временем дефазировки T_{20} :

$$\bar{\Gamma}_{gas}^L = \bar{\gamma}_{gas}^L \cdot \rho, \quad \bar{\gamma}_{gas}^L = (\pi c T_{20})^{-1}, \quad T_{20} = T_2 \cdot \rho. \quad (3)$$

Полученная в [18] оценка $T_{20} = 1,03 \text{ нс} \cdot \text{Амага}$. Соответствующий этому значению вклад в ширину линии обозначен на рис. 2 (правый нижний график) пунктирной линией. Естественно полагать, что, как и в случае высокочастотной полосы, в газовой фазе вклад однородного уширения также линейно растет с плотностью, и при плотностях 210—220 Амага величина однородного вклада составит $2,2\text{--}2,3 \text{ см}^{-1}$. Имеющаяся разница с измеренными значениями обусловлена вкладом вращательной структуры, который сохраняется, таким образом, вплоть до ρ_C . При превышении ρ_C ширина низкочастотной Q -полосы демонстрирует сужение. Причины сужения при сжатии жидкости были проанализированы в работе [20], где был сделан вывод, что уменьшение ширины линии с ростом плотности соответствует прогрессирующему сужению коллапсировавшей вращательной структуры [21], которое происходит на фоне не зависящего от плотности вклада колебательной дефазировки. Естественно полагать, что в околокритической и сверхкритической среде этот механизм сужения тоже действует и определяется главным образом плотностью среды.

При плотностях выше 400 Амага вклад вращательной структуры в ширину линий спектра перестает быть различимым, и ширина низкочастотной компоненты определяется только однородным колебательным вкладом, обусловленным ближайшим молекулярным окружением. При значительном превышении ρ_C ширина линии оказывается не зависящей от плотности и от небольших изменений температуры вблизи T_C . Отметим, что оценка максимальной величины однородного вклада в уширение для «газоподобной» фазы $\rho < \rho_C$ оказывается больше, чем однородная ширина в жидкой и «жидкоподобной» фазе. Это особенно хорошо видно на рис. 2 в случае низкочастотной Q -полосы.

Оценка критического уширения

Ширина высокочастотной Q -полосы вблизи ρ_C при 31,1 и 33,0 °С превосходит ширину спектра 1,55 см⁻¹, обусловленную колебательной дефазировкой в жидкости и в сильно сжатом флюиде, на ~0,15 см⁻¹. Поскольку другие механизмы дефазировки отсутствуют, указанная разница, очевидно, обусловлена наличием крупномасштабных флуктуаций и зависимостью спектрального сдвига от плотности среды $d(\Delta\omega)/d\rho$. Это соответствует механизму критического уширения, величина которого Δ_C^H составляет в данном случае примерно 10 % от ширины линии. Постепенный спад ширины линии в диапазоне от ρ_C до 400 Амага отражает уменьшение уровня флуктуаций с ростом плотности.

Оценка величины критического уширения в случае низкочастотной Q -полосы затруднена из-за заметного сужения спектра с ростом плотности, не связанного с близостью к критической точке. Пунктирная линия в правой части нижнего графика рис. 2 соответствует приведенной выше величине коэффициента сужения в диапазоне 320 ÷ 400 Амага в жидкости при 29,6 °С. Логично полагать, что в случае реализации значений плотности между ρ_C и 320 Амага ширина линии, определяемая в отсутствие критических эффектов плотностью среды, должна лежать на продолжении указанной пунктирной линии. Превышение измеряемой экспериментально ширины линии при температурах 31,1 и 33,0 °С над ее уровнем в диапазоне от критической плотности до ~300 Амага следует объяснить вкладом критического уширения, которое в данном случае составляет $\Delta_C^L \approx 0,4$ см⁻¹, или около 15 % от ширины линии.

Полученные значения оценки критического уширения обеих Q -полос можно сопоставить с оценкой масштаба флуктуаций плотности, полагая, что значения ширины линии и частот групп молекул с определенными значениями локальной плотности такие же, как и в объеме жидкости или газа при тех же значениях средней плотности, и определяются выражением (1). В этом случае результирующий спектр формируется в результате когерентного сложения спектральных вкладов от групп молекул с разными значениями плотности, а величина критического уширения определяется шириной распределения локальных плотностей. Расчеты, сделанные в предположении гауссового распределения по плотности вблизи критической точки, показывают, что спектры обеих Q -полос имеют близкую к лоренцевой форму, а наилучшее соответствие с измеренными экспериментально значениями центральных частот и максимальных ширин спектров для обеих Q -полос имеет место при ширине распределения плотности ~60 Амага.

Заметим, что полученные в настоящей работе оценки относительных величин критического уширения оказываются близкими для обеих Q -полос. Это находится в соответствии с примерным равенством отношений их коэффициентов сдвига и уширения. Полученная в более ранней работе [16] оценка критического уширения низкочастотной Q -полосы 40 — 50 % является, таким образом, значительно завышенной, поскольку была получена без учета особенностей поведения вращательного спектрального вклада. Можно предположить, что и полученная в [14] оценка в 25 % также является завышенной по аналогичной причине. Авторы [15] не приводили численной оценки величины критического уширения для низкочастотной Q -полосы, однако упоминали о несколько ином характере ее спектрального поведения по сравнению с высокочастотной. Вероятно, речь могла идти как раз об аномальном изменении ширины с ростом плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода КАРС-спектроскопии изучен характер и измерены параметры уширения Q -полос $1388/1285\text{ см}^{-1}$ Ферми-диады двуокиси углерода в широком диапазоне изменения плотности ($20 \div 450\text{ Амага}$), реализуемом при сжатии в газообразном и конденсированном состоянии вблизи критической температуры. Измеренные коэффициенты сдвига при $\rho < \rho_c$ в 1,5–2 раза превышают соответствующие коэффициенты сдвига $\rho > \rho_c$. Спектральные ширины обеих Q -полос примерно линейно растут с плотностью вплоть до ρ_c с близкими для исследуемых температур коэффициентами уширения. При плотностях выше ρ_c увеличения ширины Q -полос с плотностью не происходит. Низкочастотная Q -полоса демонстрирует значительное, около 40 % от максимальной ширины, сужение с увеличением плотности при 31,1 и 33,0 °С. Основной причиной такого аномального поведения является наблюдаемое с ростом плотности прогрессирующее сужение спектрального вклада, обусловленного вращательной структурой этой Q -полосы. В диапазоне плотностей выше 400 Амага ($\rho_r \geq 1,68$) ширины обеих Q -полос остаются неизменными и совпадают с соответствующими значениями в жидкой фазе. Уточненная оценка величин критического уширения на основе проведенного анализа составляет около 10 % для высокочастотной и 15 % для низкочастотной Q -полос Ферми-диады.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Роснаука), госконтракт 02.740.11.0223, и Российского фонда фундаментальных исследований, грант 07-02-01331-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poliakoff M., Howdle S.M., Kazarian S.K.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. Vol. 34. No. 12. P. 1275.
2. *Howdle S.M., Bagratashvili V.N.* Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 214. No. 2. P. 215.
3. *Arakcheev V.G., Valeev A.A., Morozov V.B., Olenin A.N.* Laser Physics. 2008. Vol. 18. No. 12. P. 1451.
4. *Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Оленин А.Н., Попов В.К., Яковлев Д.В.* СКФ-ТП. 2009. Т. 4. № 1. С. 57.
5. *Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. 2nd ed. Malabar, Florida: Krieger Publishing Company, 1991. 636 p.
6. *Clouter M.J., Kiefte H., Ali N.* Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 40. No. 18. P. 1170.
7. *Clouter M.J., Kiefte H., Jain R.K.* J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73. No. 2. P. 673.
8. *Clouter M.J., Kiefte H.* Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 52. No. 9. P. 763.
9. *Wood K.A., Strauss H.L.* J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. No. 6. P. 3455.
10. *Strauss H.L., Mukamel S.* J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. No. 12. P. 6328.
11. *Welsh H.L., Pashler P.E., Stoicheff B.P.* Can. J. Phys. 1952. Vol. 30. No. 1. P. 99.
12. *Wright R.B., Wang C.H.* J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. No. 7. P. 2893.
13. *Garrabos Y., Tufeu R., Le Neindre B., Zalczar G., Beysens D.* J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. No. 8. P. 4637.
14. *Deacon C.G., Clouter M.J., Kiefte H.* J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. No. 1. P. 446.
15. *Nakayama H., Saitow K., Sakashita M., Ishii K., Nishikawa K.* Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 320. No. 3–4. P. 323.
16. *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.* Кв. эл. 2004. Т. 34. № 1. С. 86.
17. *Kuznetsov D.S., Morozov V.B., Olenin A.N., Tunkin V.G.* Chem. Phys. 2000. Vol. 257. No. 1. P. 117.
18. *Arakcheev V.G., Kireev V.V., Morozov V.B., Olenin A.N., Tunkin V.G., Valeev A.A., Yakovlev D.V.* J. Ram. Spectr. 2007. Vol. 38. No. 8. P. 1038.
19. *Arakcheev V.G., Kireev V.V., Morozov V.B., Olenin A.N., Tunkin V.G., Valeev A.A., Yakovlev D.V.* J. Ram. Spectr. 2007. Vol. 38. No. 8. P. 1046.

20. Аракчеев В.Г., Морозов В.Б. Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. № 7. С. 574.
 21. Бурштейн А.И., Темкин С.И. Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях. Новосибирск: Наука, 1982. 120 с.
 22. McCluskey C.W., Stoker D.S. <http://arxiv.org/abs/physics/0601182>
 23. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 544 с.
 24. Span R., Wagner W.J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. Vol. 25. No. 6. P. 1509.
 25. Estler W.T., Hochen R., Charlton T., Wilcox L.R. Phys. Rev. A. 1975. Vol. 12. No. 5. P. 2118.
 26. Chesnoy J., Gale G.M. Advances in Chemical Physics: Evolution of Size Effects in Chemical Dynamics. Part 1. 1988. Vol. 70. P. 297.
-
-

BROADENING FEATURES OF CARBON DIOXIDE VIBRATIONAL BANDS NEAR THE CRITICAL TEMPERATURE

¹V.G. Arakcheev, ²V.N. Bagratashvili, ¹A.A. Valeev, ¹V.B. Morozov, ²V.K. Popov

¹*International Laser Center and Physics Department of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

²*Institute of Laser and Information Technologies of Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow Region, Russia*

The results of measurements of spectral shifts and broadening for carbon dioxide Fermi-dyad 1388/1285 cm⁻¹ *Q*-branches are presented. They are obtained in a wide range of densities ($0.1\rho_C < \rho < 1.9\rho_C$) that was achieved at compression in dense gaseous and condensed states at temperatures near the critical point (reduced temperature $T_r = 0.995; 1.000; 1.006$). At densities higher than the critical value ρ_C , *Q*-branch line widths do not increase with density. Moreover, low-frequency *Q*-branch demonstrates considerable narrowing at density increasing up to $1.7\rho_C$. Such anomalous behavior is due to a progressive narrowing of the spectral contribution caused by the features of the rotational energy transfer in condensed phase. It is not directly linked with an approaching to the critical point. Revised estimate of the critical broadening ranges from about 10 % of line width for the high-frequency *Q*-branch and 15 % for the low-frequency one.

Key words: critical point, carbon dioxide, vibrational spectroscopy, CARS-spectroscopy, spectral shift and broadening.
