

УДК 535.375.56

РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ УПРУГОЙ ДЕФАЗИРОВКИ НА ОТКЛИК КАРС Q-ПОЛОСЫ ФЕРМИЕВСКОГО ДУБЛЕТА $\nu_1/2\nu_2$ CO₂ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Валеев А.А.

ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»,
«Камышинский технологический институт», филиал, Камышин, e-mail: waleev@mail.ru

Данная работа посвящена расчету КАРС-откликов Q-полос 1285 см⁻¹ и 1388 см⁻¹ фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода, сформированных под действием упругой дефазировки 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, КАРС

CALCULATION OF THE INFLUENCE OF THE ELASTIC DEPHASING ON THE CARS-RESPONSE OF THE CO₂ $\nu_1/2\nu_2$ FERMI DYAD Q-BRANCH IN THE CRITICAL POINT VICINITY

Valeev A.A.

Volgograd State Technical University, Kamyshin Technological Institute, Kamyshin,
e-mail: waleev@mail.ru

The work is dedicated to the calculation of the influence of the elastic dephasing on a CARS-response of carbon dioxide $\nu_1/2\nu_2$ fermi dyad Q-branch in the critical point vicinity. 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

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 [1,2,21,19,29,24,7,8,9,20,26]. В отличие от O₂ [7], N₂ [8,9,20], и HD [26]; двуокись углерода [1,2,21] (Q-полоса 1388 см⁻¹) наряду с N₂O [19], этаном [29] и CHF₃ [24] не проявляет явным образом критического уширения. Этому факту до сих пор не удалось получить объяснения. В настоящей и последующих за ней работах 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 качественно рассмотрено в работах Х.Л. Штрауса и Ш. Мукамела [27].

Полный спектральный отклик формируется под влиянием следующих факторов: эффекта Доплера, вращательно-колебательного взаимодействия, ориентационно-колебательного взаимодействия, неупругой передачи энергии, упругой дефазировки. Было обнаружено [5] 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 0.2ρ_c (ρ_c – критическая плотность), двумя первыми факторами, формирующими спектральный отклик, можно пренебречь в связи с коллапсом. [5] 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 представлены в работах [18] и [4]. В рамках данной работы рассмотрение ограничится только им. Диапазоном исследования настоящей работы является область, прилегающая к критической точке. Рассмотрение ограничено температурами выше критической.

Дефазировка

Для расчета упругой дефазировки флюид представляется в виде N двухуровневых частиц, взаимодействующих парными аддитивными силами со сферически симметричными потенциалами. 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

$$\varphi(\tau) = \langle \Phi^2 \rangle - \langle \Phi \rangle^2 = \int_0^\tau d\tau_1 (\tau - \tau_1) \langle U(\tau_1) U(0) \rangle, \quad (1)$$

где Φ – случайный фазовый сдвиг дефазированного 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 (11) в [4]. Для верхнего предела k использована следующая оценка

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

где n – средняя численная плотность.

Уравнения состояния [25, 10, 28] позволяют рассчитать не только сжимаемость, но и термическую диффузию. Уравнение состояния [30], использованное для определения самодиффузии, дает точность 7%. U_0 (ур-е (10) в [4]) было оценено из спектроскопических наблюдений,

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

где Ω – средняя частота спектрального профиля.

Значение $(\partial\Omega / \partial n)^2$ несколько изменяется при переходе плотности через окологкритическую область. К сожалению, на данный момент, не получено точных данных для окологкритических температур. Таким образом, значения $(\partial\Omega / \partial n)^2$ в данной работе полагаются независимыми от плотности для каждой Q -полосы.

Уравнение (11) в [4] содержит длину корреляции. Значения и формулы расчета корреляционной длины для CO_2 были опубликованы в нескольких статьях. Одни работы [16, 15, 13] ограничены рассмотрением исключительно случая критической

траекторию. Форма спектрального отклика данной системы может быть представлена в следующем виде [4]:

$$I(\Delta) \sim \left| \int_0^\infty \exp(i\Delta\tau) \exp(-\tau/T_2^i) \exp[-\varphi(\tau)] d\tau \right|^2,$$

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

изохоры, в то время как область исследования других [23, 14, 12, 22] распространяется вне изохоры. Уравнение (6.10) из [14] позволяет рассчитать длину корреляции,

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

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} , $\chi_T^*(\rho, T) = \chi_T P_c / \rho_c$, $\chi_T = \rho(\partial\rho / \partial P)_T$ симметризованная изотермическая сжимаемость, $\gamma = 1.239$ и $\nu = 0.630$ – критические индексы. 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 [22] (рис. 1, кружки) в диапазоне, где аппроксимирующая функция статического структурного фактора Фишера-Бурфорда (уравнение (8) в [18], см. также [11,6]) чувствительна к длине корреляции (т. е. где последняя больше среднего межатомного расстояния $\approx 5 \text{ \AA}$).

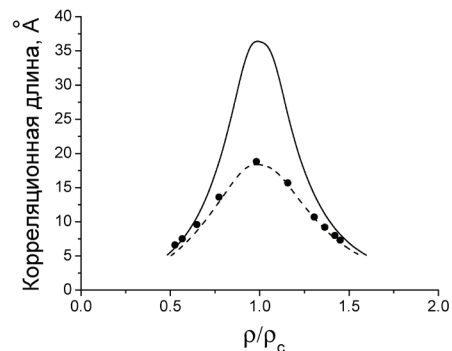


Рис. 1. Длина корреляции в CO_2 как функция приведенной плотности для температур 33°C (рассчитанные результаты показаны сплошной линией) и 37.1°C ($1.02 T_c$) (рассчитанные и экспериментальные результаты показаны штриховой линией и кружками, соответственно)

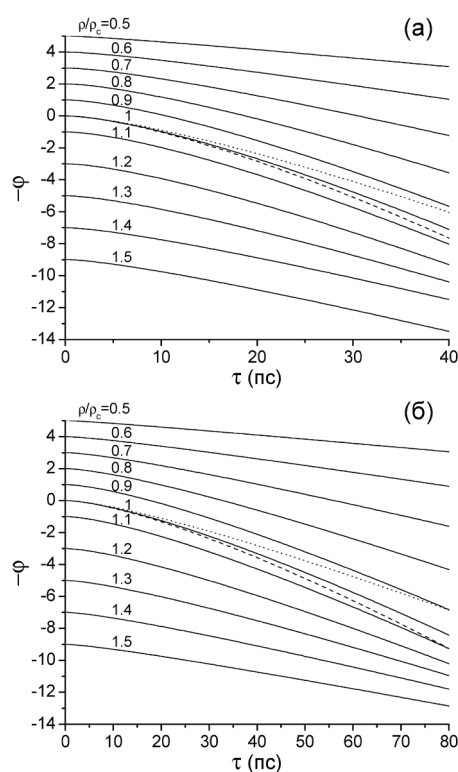


Рис. 2. Рассчитанные логарифмические отклики ϕ Q-полос 1285 см^{-1} (а) и 1388 см^{-1} (б) фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ CO_2 для температуры 33°C . Графики надписаны значениями приведенной плотности и сдвинуты по вертикали для удобства. Штриховыми и пунктирными линиями показаны отклики для температур 32°C и 36°C , соответственно

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 [18], отклики сильнее проявляют неоднородные свойства вблизи критической точки. Отклики при температуре 32°C не демонстрируют значимых различий на временах, при которых уровень отклика больше, чем $1/e$ 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 две причины выбора данной температуры. Первая состоит в более высокой точности определения плотности во время эксперимента (исходя из известных давления и температуры) чем для температур, более близких к критической. Вторая заключается в том, что для данной температуры (со-

гласно всем известным экспериментальным данным) отсутствует значительный градиент плотности по высоте [17] и в полной мере справедлива современная теория околокритического поведения двуокиси углерода [15].

Заключение

В настоящей работе рассчитаны КАРС-отклики Q-полос 1285 см^{-1} и 1388 см^{-1} фермиевского дублета $\nu_1/2\nu_2$ двуокиси углерода, сформированные под действием упругой дефазировки вблизи критической точки. Новые данные термодинамических свойств и корреляционной длины, доступные на сегодняшний день, позволяют расширить область исследования по плотности и температуре вдаль 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.,

- Попов В.К., Tunkin V.G., Yakovlev D.V. // *J. Raman Spectrosc.* 2003. Т. 34. № 12. С. 952.
2. Аракчеев В.Г., Багратшвили 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. Валеев А. // *Научно-технический вестник Поволжья.* 2013. № 3. С. 18.
 5. Morozov V., Mochalov S., Olenin A., Tunkin V., Kouzov A. // *J. Raman Spectrosc.* 2003. Т. 34. № 12. С. 983.
 6. Chang R.F., Burstyn H., Sengers J.V. // *Phys. Rev. A.* 1979. Т. 19. № 2. С. 866.
 7. Clouter M.J., Kiefte H., Ali N. // *Phys. Rev. Lett.* 1978. Т. 40. № 18. С. 1170.
 8. Clouter M.J., Kiefte H. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. Т. 52. № 9. С. 763.
 9. Clouter M.J., Kiefte H., Deacon. C.G. // *Phys. Rev. A.* 1986. Т. 33. № 4. С. 2749.
 10. Fenghour A., Wakeham W.A., Vesovic V. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998. Т. 27. № 8. С. 31.
 11. Fisher M.E., Burford R.J. // *Phys. Rev.* 1967. Т. 156. № 2. С. 583.
 12. Fisher M.E., Zinn S. // *J. Phys. A.* 1998. Т. 31. № 37. С. L629.
 13. Garrabos Y., Palencia F., Lecoutre C., Erkey C., Le Neindre B. // *Phys. Rev. E.* 2006. Т. 73. № 2. С. 026125.
 14. Luettmmer-Strathmann J., Sengers J.V., Olchowy G.A. // *J. Chem. Phys.* 1995. Т. 103. № 17. С. 7482.
 15. Lunacek J.H., Cannell D.S. // *Phys. Rev. Lett.* 1971. Т. 27. № 13. С. 841.
 16. Maccabee B.S., White J.A. // *Phys. Rev. Lett.* 1971. Т. 27. № 8. С. 495.
 17. Moldover M.R., Sengers J.V., Gammon R.W., Hocken R.J. // *Rev. Mod. Phys.* 1979. Т. 51. № 1. С. 79.
 18. Mukamel S., Stern P.S., Ronis D. // *Phys. Rev. Lett.* 1983. Т. 50. № 8. С. 590.
 19. Musso M., Asenbaum A., Keutel D., Seifert F., Oehme K.-L. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Т. 77. № 1. С. 2746.
 20. Musso M., Matthai F., Keutel D., Oehme K.-L. // *J. Chem. Phys.* 2002. Т. 116. № 18. С. 8015.
 21. Nakayama H., Saitow K., Sakashita M., Ishii K., Nishikawa K. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Т. 320. № 3-4. С. 323.
 22. Nishikawa K., Morita T. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Т. 316. №№ 3-4. С. 238.
 23. Olchowy G.A., Sengers J.V. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Т. 61. № 1. С. 15.
 24. Saitow K., Nakayama H., Ishii K., Nishikawa K. // *J. Phys. Chem. A.* 2004. Т. 108. № 27. С. 5770.
 25. Span R., Wagner W. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1996. Т. 25. № 6. С. 1509.
 26. Staniaszek P., Clouter M.J., Kiefte H. // *Can. J. Phys.* 1988. Т. 66. № 4. С. 358.
 27. Strauss H.L., Mukamel S. // *J. Chem. Phys.* 1984. Т. 80. № 12. С. 6328.
 28. Vesovic V., Wakeham W.A., Olchowy G.A., Sengers J.V., Watson J.T.R., Millat J. // *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1990. Т. 19. № 3. С. 763.
 29. Wood K.A., Strauss L. // *J. Chem. Phys.* 1983. Т. 78. № 6. С. 3455.
 30. Yu Yang-Xin, Gao Guang-Hua. // *Fluid Phase Equilibria.* 1999. Т. 166. № 1. С. 111.