

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ ДЕФОРМАЦИОННОГО КОЛЕБАНИЯ CO_2 С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОФОНА

П. В. Слободская

Усовершенствован способ исключения аппаратного сдвига фазы в спектрофоне. Измерено фазометрическим методом время колебательно-поступательной релаксации $p_{\tau_{VT}}$ углекислого газа путем возбуждения деформационного колебания (полоса 14.8 мкм). Полученное время релаксации $p_{\tau_{VT}}$ составляет 5.6 мсек. атм., что согласуется со средним значением этой величины, установленным методом ультразвука. Произведены измерения сдвига фазы при возбуждении асимметричного колебания. Результаты подтверждают теорию Триподи в диапазоне давлений, соответствующем сдвигам фазы от 0 до 90°.

Недавно Триподи [1] была предложена интерпретация результатов измерений сдвигов фазы в спектрофоне для трехатомного газа типа CO_2 . Эта теория полностью объясняет тот давно наблюдаемый факт, что при возбуждении углекислого газа в камере спектрофона радиацией на разных полосах поглощения имеют место различные сдвиги фазы.

Развитие метода спектрофона тормозилось двумя обстоятельствами. Во-первых, отсутствовала достаточно полная теория паразитного аппаратного сдвига фазы. Первое приводило к тому, что времена, определяемые с помощью спектрофона, нельзя было достаточно хорошо сопоставить с результатами других методов, а второе — к некоторому расхождению результатов разных авторов, применявших спектрофон.

Как следует из теории [2], метод спектрофона позволяет путем возбуждения молекулы CO_2 на разных полосах поглощения определить времена колебательно-поступательной $p_{\tau_{VT}}$ и колебательно-колебательной $p_{\tau_{VV}}$ релаксации; кроме того, оказывается возможным также определить параметр, характеризующий ту долю энергии, которая передается при колебательно-колебательном переходе поступательным степеням свободы.

В работе [3] произведена интерпретация экспериментальных результатов, полученных спектрофоном с привлечением значений $p_{\tau_{VT}}$ и $p_{\tau_{VV}}$, полученных другими методами (ультразвуковым и флуоресцентным), что позволило определить для колебания $\nu_3 \text{CO}_2$ указанный выше параметр и подтвердить теорию в диапазоне давлений, соответствующем изменению сдвига фазы от нуля до сорока градусов. В настоящей работе теория подтверждена в диапазоне, еще дальше выходящем за пределы ее линейного приближения, и детальнее рассмотрены случаи возбуждения на разных полосах поглощения.

Время колебательно-поступательной релаксации $p_{\tau_{VT}}$ CO_2 с помощью спектрофона фазометрическим методом при возбуждении на полосе 14.8 мкм до сих пор измерено не было. Причины этого состоят в том, что, помимо отсутствия надежного способа исключения аппаратного сдвига и точной теории для колебательно-поступательного перехода, затруднительно было также выделить область спектра, соответствующую полосе 14.8 мкм без значительного уменьшения относительно слабого сигнала

на этой полосе. Настоящая работа имела основной целью измерение времени τ_{VT} CO_2 непосредственно при возбуждении деформационного колебания этого газа (хотя, как оказалось, оно может быть определено и при возбуждении асимметричного, так как в этом случае сдвиг фазы зависит как от $p\tau_{VV}$, так и от $p\tau_{VT}$).¹

Способы исключения аппаратного паразитного сдвига фазы в ряде работ [5, 6] основывались на сравнении сдвига фазы в исследуемом газе со сдвигом фазы в случае, когда этот газ заменен другим, время релаксации которого пренебрежимо мало по сравнению с измеряемыми временами. Однако при такой замене могут сильно измениться также и те свойства газовой среды, которые определяют аппаратный сдвиг. Ниже описывается способ, применяя который можно значительно уменьшить возможность появления обусловленных этим систематических ошибок.

Теоретические соотношения

Исходя из принципов необратимой термодинамики, Триподи получил зависимость, связывающую сдвиг фазы спектрофона с величиной ω/p (где ω — частота модуляции, а p — давление газа), для молекул с тремя системами колебательных уровней.² При этом он учел эффект «нагрева» поступательных и вращательных степеней свободы, т. е. влияние того обстоятельства, что температура, соответствующая этим степеням свободы, изменяется в процессе релаксации. Учет этого эффекта приводит к тому, что даже в простейшем случае колебательно-поступательной релаксации двухатомной молекулы время τ_{sp} , определяющееся из соотношения $\tau_{sp} = (tg\psi)/\omega$ (где ψ — сдвиг фазы), не равно величине τ_{VT} , а связано с ней зависимостью

$$\tau_{sp} = \frac{c_{tot} - c_i}{c_{tot}} \tau_{VT},$$

где c_{tot} — суммарная теплоемкость всех степеней свободы молекулы при постоянном объеме, c_i — теплоемкость колебательной степени свободы и

$$tg\psi = \frac{c_{tot} - c_i}{c_{tot}} \tau_{VT}\omega. \quad (1)$$

Таким образом, τ_{sp} тем больше отличается от τ_{VT} , чем больше колебательная составляющая теплоемкости.³

Обратимся к молекуле углекислого газа. В работах [1, 2] рассмотрен процесс релаксации этого газа в предположении, что колебания ν_1 и ν_2 находятся в термодинамическом равновесии и описываются одной температурой, а уровни колебания ν_3 — другой. Эти «колебательные» температуры, отличаясь друг от друга, не совпадают также и с температурой поступательных степеней. Согласно современным представлениям [10], процесс релаксации колебания ν_3 является сложным; он состоит из двух этапов — колебательно-колебательного перехода энергии к системе уровней колебаний ν_1 и ν_2 (время τ_{VV}) и колебательно-поступательного перехода с этих уровней на нормальный (время τ_{VT}). На втором этапе вся колебательная энергия превращается в энергию поступательного движения, на первом этапе — лишь разность энергий уровней, исходного и конечного для

¹ Времена релаксации CO_2 измерялись нами и ранее [4], но результаты были интерпретированы на основе слишком грубых теоретических представлений.

² Приближенная теория была развита первоначально в работе [7], где была получена зависимость, выражающаяся формулой (2) (см. текст ниже), с небольшим отличием в величине коэффициентов и впервые показано, что сдвиг фазы при возбуждении CO_2 на полосе 4.3 мкм зависит как от $p\tau_{VV}$, так и от $p\tau_{VT}$.

³ Анализ этого эффекта при исследованиях методом инфракрасной флуоресценции произведен в работе [8]. При измерениях ультразвуковым методом учет «нагрева» поступательных степеней свободы происходит автоматически (см. ссылку [9], стр. 58).

перехода. В теории Триподи превращение энергии при колебательно-колебательном переходе характеризуется параметром

$$G = \frac{|\Delta E_{1,2}|}{|\Delta E_3|},$$

где $\Delta E_{1,2}$ — изменение энергии в системе уровней колебаний ν_1 и ν_2 , ΔE_3 — изменение энергии в системе уровней колебания ν_3 .

При не слишком высоких температурах в системе уровней колебания ν_3 возбужден лишь уровень 00⁰1 и можно сказать, что величина $1-G$ представляет собой ту долю энергии уровня 00⁰1, которая передается поступательным степеням свободы при колебательно-колебательном переходе. Предполагая, что передача происходит преимущественно на какой-то один из уровней системы ν_1, ν_2 , и определив параметр G , можно установить, через который из этих уровней происходит переход энергии.

В работах [1-3] показано, что в случае возбуждения газа на полосе поглощения λ сдвиг фазы, измеряемый с помощью спектрофона, зависит от давления следующим образом:

$$\operatorname{tg} \psi_\lambda = \frac{M_1 \frac{1}{p} + M_3 \left(\frac{1}{p}\right)^3}{1 + M_2 \left(\frac{1}{p}\right)^2}, \quad (2)$$

где p — давление газа.

Если возбуждается колебание ν_3 молекулы CO_2 (полоса 4.3 мкм), то коэффициенты в формуле (2), по Триподи, выражаются

$$\left. \begin{aligned} M_1^{(4.3)} &= \left[\left(G - \frac{c_{1,2}}{c_{\text{tot}}} \right) p \tau_{VT} + p \tau_{VV} \right] \omega, \\ M_2^{(4.3)} &= \left[\frac{c_{tr}}{c_{\text{tot}}} (1-G) (p \tau_{VT})^2 + \left(\frac{c_{1,2}}{c_{\text{tot}}} - G \right) p \tau_{VT} p \tau_{VV} \right] \omega^2, \\ M_3^{(4.3)} &= \left[\frac{c_{tr}}{c_{\text{tot}}} (1-G) (p \tau_{VT})^3 p \tau_{VV} \right] \omega^3, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где $c_{1,2}$ — суммарная колебательная теплоемкость системы уровней колебаний ν_1 и ν_2 , c_{tr} — составляющая теплоемкости, определяющаяся поступательными и вращательными степенями свободы. При этом предполагается, что теплоемкостью колебания ν_3 можно пренебречь по сравнению с остальными составляющими теплоемкости.

Если возбуждение происходит на полосе $\lambda = 14.8$ мкм, то при том же предположении относительно соотношения теплоемкостей формула (2) значительно упрощается и принимает следующий вид:

$$\operatorname{tg} \psi_{14.8} = M_1^{(14.8)} \frac{1}{p} = \frac{c_{tr}}{c_{\text{tot}}} \tau_{VT} \omega, \quad (4)$$

т. е. для релаксации системы колебаний ν_1 и ν_2 получается соотношение, совпадающее с (1). Это объясняется тем, что в случае, когда теплоемкость колебания ν_3 пренебрежимо мала, это колебание практически не возбуждается и не участвует в процессе релаксации колебания ν_2 .

Для случая возбуждения на полосе $\lambda = 2.7$ мкм, т. е. при одновременном возбуждении колебаний ν_1 и ν_3 коэффициенты в формуле (2) имеют довольно сложный вид. Коэффициент перед линейным членом выражается следующим образом:

$$M_1^{(2.7)} = \left[p \tau_{VT} \left(\frac{c_{tr}}{c_{\text{tot}}} - \frac{1-G}{1+g} \right) + p \tau_{VV} \frac{1}{1+g} \right] \omega, \quad (5)$$

где

$$g = \frac{\nu_1}{\nu_3} = \frac{1388}{2349} = 0.59.$$

В настоящей работе для исключения паразитного аппаратурного сдвига фазы применено сочетание способа, основанного на малой добавке быстро-релаксирующего газа, со способом, основанным на эффекте Белла. В качестве быстро-релаксирующего газа был выбран фреон 013 (CClF_3), для которого на основании результатов работы [5] время релаксации меньше 0.1 мксек. атм.

Для создания эффекта Белла в оптико-акустическую камеру был помещен экран из черной бумаги размером 15×20 мм. Экран был укреплен на стержне, пропущенном через стенку камеры с помощью шлифа. Оптико-акустическая камера была изготовлена из стекла, она имела диаметр 40 мм и длину 50 мм. Переднее окно было из силивина, а заднее из сапфира (использован большой коэффициент селективного отражения этого кристалла в области 15 мкм). Микрофон — электродинамический типа МД-68, детали которого тщательно отполированы. Источником радиации служил штифт Нернста. Спектральные участки, соответствующие полосам поглощения фреона и полосе 4.3 мкм CO_2 , выделялись интерференционными фильтрами. Фильтром, выделявшим полосу 14.8 мкм, служила пластинка из сурьмянистого индия, покрытая просветляющим слоем ZnS . Фильтр, выделявший спектральный интервал, в котором наблюдался эффект Белла, имел длинноволновую границу у 2.2 мкм. Для осушки углекислого газа была применена заливавшаяся жидким азотом ловушка, стенки которой были покрыты пятиокисью фосфора (нанесенной путем возгонки). Вакуумирование оптико-акустической камеры перед заполнением исследуемыми газами производилось ртутным диффузионным насосом. (Амплитуда сигнала на полосе 14.8 мкм составляла при малых давлениях величину, приблизительно в 6 раз меньшую, чем на полосе 4.3 мкм).

Способ исключения аппаратурного сдвига фазы состоял в том, что измерения сдвигов фазы на полосах поглощения CO_2 (в чистом газе) сопоставлялись с аналогичными измерениями в смеси его с фреоном, причем фреон добавлялся в небольших возрастающих количествах, а парциальное давление углекислого газа оставалось неизменным. Прямая, соединяющая точки, соответствующие фреону (фильтр пропускал две полосы поглощения фреона в области $8 \div 9.5$ мкм), при разных его парциальных давлениях, экстраполировалась к «нулевому» давлению фреона и эта точка служила началом отсчета для сдвигов фазы, зарегистрированных на полосах CO_2 перед добавлением фреона. Для контроля того, что небольшие изменения состава газа в камере не повлекли за собой изменения аппаратурного сдвига фазы, использовался эффект Белла, который создавался при направлении радиации на черный экран. Фаза сигнала, обусловленного эффектом Белла, измерялась как до, так и после добавления фреона.

На рис. 1 в качестве примера приведен один из графиков, служивших для определения сдвигов фазы на полосах поглощения CO_2 . На нем представлены измерения, проведенные при давлении CO_2 , равном 40 тор. Как

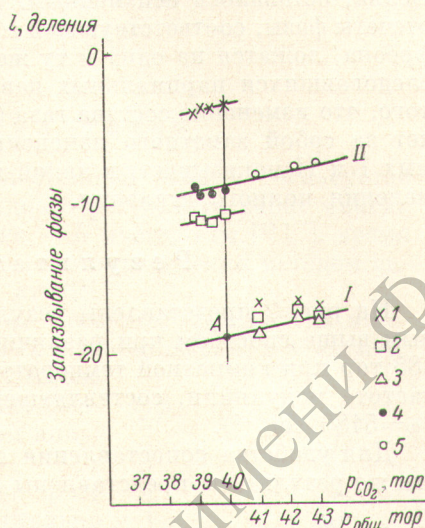


Рис. 1. Способ исключения аппаратурного сдвига фазы.

Пояснения в тексте. Зависимость сдвига фазы (в делениях фазовращателя) от давления. Над абсциссой — давление углекислого газа; под абсциссой — общее давление смеси $\text{CO}_2 - \text{CClF}_3$ при парциальном давлении CO_2 , равном 40 тор. 1 — полосу 4.3 мкм CO_2 (колебание ν_2), 2 — полосу 14.8 мкм CO_2 (колебание ν_2), 3 — полосы в области $8 \div 9.5$ мкм CClF_3 , 4 — эффект Белла в CO_2 до добавки CClF_3 , 5 — эффект Белла в CO_2 после добавки CClF_3 . Точка А — начало отсчета углов. Цена деления фазовращателя — 2.63° .

видно из графика, сдвиги фазы на обеих полосах CO_2 резко уменьшаются при первой же добавке фреона. При большой концентрации фреона точки, соответствующие всем полосам поглощения CO_2 и фреона, сливались. При парциальных давлениях фреона $1 \div 2$ тора этого еще не наблюдается, но для фреона время релаксации уже становится меньшим погрешности измерений. В этом можно было убедиться, используя вместо фреона другие быстрорелаксирующие газы, добавляя которые можно было зафиксировать отсчеты по фазовращателю, совпадающие с отсчетами при добавке фреона. Во всех случаях расстояние между прямой I, проходящей через точки, соответствующие добавляемому газу, и прямой II, отвечающей эффекту Белла, оставалось неизменным. С другой стороны, как видно из рис. 4, отсчеты фазы, соответствующей эффекту Белла, снятые до и после добавки фреона, ложатся на одну и ту же прямую. Это наблюдалось при всех исследовавшихся парциальных давлениях CO_2 и служило доказательством того, что изменение состава газа (при небольшой добавке фреона) не влечет за собой заметного изменения аппаратного сдвига. Наклон прямых I и II показывает, в какой мере аппаратный сдвиг зависит от изменения полного давления.

Результаты измерений

На рис. 2 представлены результаты измерений, выполненных описанным выше способом при различных давлениях CO_2 в диапазоне от 10 до 185 тор при комнатной температуре. Все измерения проведены при одной частоте модуляции, составлявшей 825 гц ($\omega = 5180 \text{ сек.}^{-1}$).

Для удобства сопоставления с теорией эти же результаты представлены на рис. 3

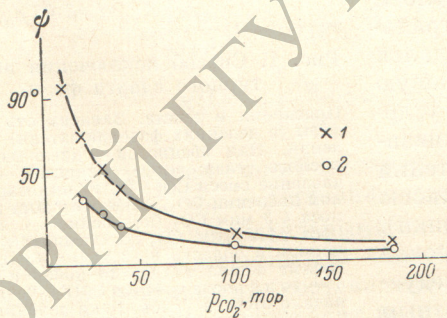


Рис. 2. Зависимость сдвигов фазы при возбуждении колебаний ν_2 и ν_3 CO_2 от давления этого газа.

1 — колебание ν_3 (полоса 4.3 мкм), 2 — колебание ν_2 (полоса 14.8 мкм).

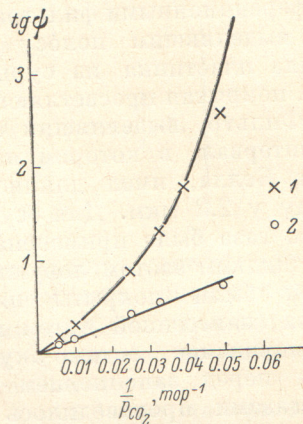


Рис. 3. Зависимость $\text{tg } \phi$ от величины, обратной давлению углекислого газа.

1 — колебание ν_3 (полоса 4.3 мкм), 2 — колебание ν_2 (полоса 14.8 мкм). Кривые соответствуют формуле (2) при коэффициентах (3) для колебания ν_3 и соотношению (4) для колебания ν_2 . Параметр $G = 0.9$; времена релаксации $\rho\tau_{VT} = 5.55 \text{ мксек. атм.}$, $\rho\tau_{VT} = 4.1 \text{ мксек. атм.}$

в виде зависимости $\text{tg } \phi$ от величины, обратной давлению. Точки, соответствующие возбуждению колебания ν_2 , ложатся на прямую, проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой определяет время $\rho\tau_{VT}$. Подставляя в соотношение (4) значение c_{tr}/c_{tot} , составляющее для CO_2 величину 0.72, получаем из наклона прямой, что время колебательно-поступательной релаксации углекислого газа $\rho\tau_{VT} = 5.55 \text{ мксек. атм.}$

Точки, соответствующие колебанию ν_3 , полученные путем измерения сдвигов фазы на полосе 4.3 мкм, укладываются на кривую, описываемую формулами (2) и (3). Для согласования хода экспериментальных точек с теоретической кривой были подобраны величины $\rho\tau_{VT}$ и G (см. таблицу), а время $\rho\tau_{VT}$ считалось известным и равным указанной выше величине.

Сдвиг фазы для колебания ν_3 при давлениях меньших 12 тор превосходит 90° (рис 2), что согласуется с графиком функции (2) при коэффициентах (3), если $G > c_{1,2}/c_{tot}$.⁴ При малых давлениях наблюдается небольшое систематическое занижение экспериментальных значений углов, которое может быть объяснено присутствием остаточных примесей. (Точки, соответствующие малым давлениям, исключены поэтому из рассмотрения при обработке результатов).

| $p\tau_{VT}$, мксек. атм. | $p\tau_{VV}$, мксек. атм. | G |
|-------------------------------|-------------------------------|-----|
| 5.55 | 4.1 | 0.9 |

Обсуждение результатов

Значение времени $p\tau_{VT}$, найденное в настоящей работе, согласуется с его значением, принятым в качестве среднего результата работ многих авторов, выполненных методом ультразвука — 6 мксек. атм. [11], а время $p\tau_{VV}$ весьма близко к последним результатам его определения методом инфракрасной флуоресценции — 3.99 мксек. атм. [12].

Согласие численных значений $p\tau_{VT}$ и $p\tau_{VV}$ с результатами других методов и совпадение экспериментальных кривых с теоретическими зависимостями, с одной стороны, подтверждают теорию Триподи, а с другой — оправдывают примененный в настоящей работе способ исключения аппаратного сдвига фазы.

Ранее полученная нами [4] величина $p\tau_{VT}$ (обозначавшаяся через $\tau_{14.8}$) была значительно занижена. Величина, обозначавшаяся через $\tau_{4.3}$, определявшаяся путем измерения разности $\psi_{4.3} - \psi_{14.8}$, как показывает анализ, зависит главным образом от времени τ_{VV} . Этим объясняется, что для асимметричных колебаний времена τ_λ , полученные с помощью спектрофона [13], близки к величинам τ_{VV} , установленным методом инфракрасной флуоресценции [14].

В области спектра, соответствующей полосе поглощения 2.7 мкм, в настоящей работе измерений проведено не было. Ранее [4], однако, было установлено, что сдвиги фаз, соответствующие полосам поглощения 2.7 и 4.3 мкм, отсчитанные от фазы полосы 14.8 мкм в области больших давлений, относятся друг к другу, как 0.6 : 1. Это находится в соответствии с теорией. Действительно, в линейном приближении из формулы (2) и соотношений (3), (4) и (5) следует

$$\frac{\psi_{2.7} - \psi_{14.8}}{\psi_{4.3} - \psi_{14.8}} \approx \frac{M_1^{(2.7)} - M_1^{(14.8)}}{M_1^{(4.3)} - M_1^{(14.8)}} = \frac{1}{1+g} = 0.63.$$

На рис. 4 представлена зависимость сдвига фазы от давления CO_2 при различных значениях параметра G (экспериментальные точки перенесены на этот рисунок с рис. 3).

Найденное значение параметра $G=0.9$ подтверждает заключение о том, что в среднем энергия, передаваемая от колебания ν_3 на колебательные уровни ν_1 и ν_2 , составляет величину, равную трем квантам деформацион-



Рис. 4. Чувствительность сдвига фазы к изменению параметра G .

Значения параметра G для кривых: 1 — 0.95; 2 — 0.9; 3 — 0.85; 4 — 0.57; 5 — 0.28; величины $p\tau_{VT}$ и $p\tau_{VV}$ те же, что и для кривых на рис. 3.

⁴ Линейный участок кривой на рис. 3 для колебания имеет угловой коэффициент, соответствующий времени $\tau_{sp} = \text{tg } \psi / \omega = 7.5$ мксек. атм., что совпадает в пределах точности измерений со значением этой величины, полученной в работе [5].

ного колебания.⁵ Если бы преимущественная передача энергии с уровня 00⁰ происходила на уровень 10⁰⁰ ($G=0.57$) или на уровень 01¹⁰ ($G=0.28$), экспериментальные точки должны были лежать на кривой 4 или кривой 5 рис. 4 соответственно. Чувствительность зависимости (2) к вариации параметра G иллюстрируют кривые 1 и 3 этого рисунка.

В релаксационных системах, подобных молекуле CO_2 , информация, даваемая спектрофоном, может быть использована как метод определения параметра G .

Автор глубоко признателен Ю. Н. Образцову за ценные советы при обсуждении результатов работы.⁶

Литература

- [1] R. Tripodi. *J. Chem. Phys.*, 52, 3298, 1970.
- [2] R. Tripodi, W. G. Vincenti. *J. Chem. Phys.*, 55, 2207, 1971.
- [3] M. Huetz-Aubert, P. Chevalier, R. Tripodi. *J. Chem. Phys.*, 54, 2289, 1971.
- [4] П. В. Слободская. *Опт. и спектр.*, 22, 29, 1967.
- [5] T. L. Cottrell, I. M. MacFarlane, A. W. Read, A. H. Joung. *Trans. Farad. Soc.*, 62, 2655, 1966.
- [6] B. J. Lavercombe. *Les Congrès et Colloques de l'Université de Liège*, 35, C26, 1965.
- [7] M. Huetz-Aubert, P. Chevalier, C. Klapisz. *C. R. Acad. Sci.*, 268, 748B, 1969.
- [8] J. T. Yardley, C. B. Moore. *J. Chem. Phys.*, 49, 1111, 1968.
- [9] K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz. *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*. Acad. Press. N. Y., 1959.
- [10] C. B. Moore, R. E. Wood, Bei-Lok Hu, J. T. Yardley. *J. Chem. Phys.*, 46, 4222, 1967.
- [11] E. H. Carnevale, G. Carey, G. Larsen. *J. Chem. Phys.*, 47, 2829, 1967.
- [12] J. C. Stephenson, R. E. Wood, C. B. Moore. *J. Chem. Phys.*, 54, 3097, 1971.
- [13] П. В. Слободская, Н. Ф. Ткаченко. *Опт. и спектр.*, 26, 195, 1969.
- [14] J. T. Yardley. *J. Chem. Phys.*, 49, 2816, 1968.
- [15] J. T. Yardley, C. B. Moore. *J. Chem. Phys.*, 46, 4491, 1967.

Поступило в Редакцию 11 апреля 1972 г.