

Во время перехода в широкой диффузной полосе вообще-то можно различить третью промежуточную линию, но она была едва заметной и существовала в очень коротком температурном интервале. После нагрева призма перестала быть прозрачной и приобрела голубой цвет вследствие осаждения Fe.

Линии  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз сосуществовали в температурном интервале  $\sim 0.3^\circ$ . Кривые температурной зависимости обыкновенного и необыкновенного лучей зеленой линии ртути Hg 5461 Å для искусственного кварца с примесью Fe, окрашенного в зеленовато-бурый цвет, приведены на рис. 2.

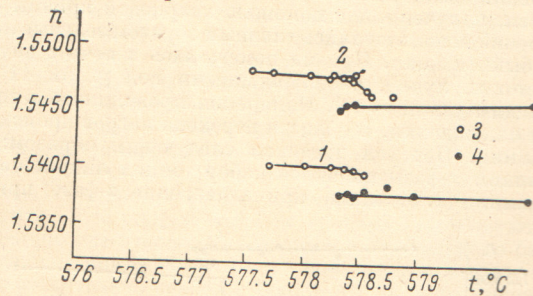


Рис. 2. Температурная зависимость показателей преломления обыкновенного (1) и необыкновенного (2) лучей зеленой линии Hg 5461 Å в области  $\alpha$ - $\beta$ -перехода для синтетического кварца с неструктурной примесью Fe, окрашенного в зеленовато-бурый цвет.

3 —  $\alpha$ -фаза, 4 —  $\beta$ -фаза.

Мы полагаем, что промежуточные линии, появляющиеся во время перехода в амethyste, имеют флуктуационный характер, подобно появляющимся в некотором интервале температур вблизи перехода, зародышам  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -фазе [3].

Возможность существования примесных фаз как в кварце с примесью Fe, так и в кварце с другими примесями, в частности Al [4] может быть качественно обоснована уравнением Вульфа  $\sigma_i/l_i = \text{const}$ , где  $\sigma_i$  — поверхностная энергия, относящаяся к  $i$ -й грани кристалла,  $l_i$  — перпендикуляр, опущенный из центра кристалла на  $i$ -ю грань.

При изменении поверхностной энергии грани, которая зависит от примеси, для сохранения механического равновесия кристалла необходимо, чтобы изменилась высота перпендикуляра, опущенного из центра кристалла на эту грань, что повлечет за собой изменение габитуса кристалла. Возможно, что новая равновесная форма кристалла с примесями может осуществиться при  $\alpha$ - $\beta$ -переходе, когда кристалл перестает быть устойчивым. Эта равновесная форма может существовать в очень небольшом температурном интервале, после чего переходит в  $\beta$ -фазу.

#### Литература

- [1] A. U. Cohen, E. S. Hodge. Phys. Chem. Sol., 7, 4, 1958.
- [2] A. U. Cohen, F. Hassan. Science. 167, 3915, 1970.
- [3] В. К. Семенченко, И. Т. Боднаръ. Опт. и спектр., 35, 98, 1973.
- [4] В. К. Семенченко, И. Т. Боднаръ. Опт. и спектр., 35, 575, 1973.

Поступило в Редакцию 10 июня 1975 г.

УДК 535.34 : 539.19

### ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ОБЛАСТИ 1—2 МКМ В ЖИДКОМ И ГАЗООБРАЗНОМ CO<sub>2</sub>

Г. Г. Адикс

Для оценок пропускания в «окнах прозрачности» атмосферы Венеры требуются данные по ИК спектрам поглощения CO<sub>2</sub>, полученные при больших поглощающих массах. Такого рода данные можно получить, используя спектры жидкого CO<sub>2</sub>, в ко-

тором большие массы реализуются за счет высокой плотности при условии, однако, что важны для этих спектров спектроскопические характеристики CO<sub>2</sub> не сильно меняются при фазовом переходе жидкость—газ.

С целью определения влияния этого перехода на спектр CO<sub>2</sub> в области 1—2 мкм, в частности на интегральные интенсивности слабых разрешенных полос поглощения CO<sub>2</sub>, в настоящей работе по единой методике проведены измерения интегральных интенсивностей 17 полос поглощения CO<sub>2</sub> в жидкой и газовой фазах.

### Экспериментальная часть

Исследованные полосы перечислены в таблице. Идентификация проводилась по [1, 2]. Для измерения интегральных интенсивностей в газе использовался метод самоуширения. В зависимости от интенсивности полос использовались 4 кюветы: трехходовая типа Пфунда с базой 1 м, многоходовая типа Уайта при полной длине слоя 100 м и две кюветы напросвет 50 и 0.98 см.

Полоса		Интегральная интенсивность, см <sup>-2</sup> ·амага <sup>-1</sup>		S <sub>газ</sub> /S <sub>ж</sub>	
λ, мкм	идентификация	S <sub>газ</sub>	S <sub>ж</sub>		
{	2.06	04 <sup>01</sup>	0.21±0.02	0.18±0.01	1.16±0.2
	2.009	12 <sup>01</sup>	0.89±0.06	0.54±0.03	1.65±0.2
	1.961	20 <sup>01</sup>	0.30±0.04	0.28±0.02	1.07±0.2
Σ <sub>2 мкм</sub>		1.40±0.12	1.0±0.06	1.4±0.2	
{	1.646	06 <sup>01</sup>	(1.12±0.2)·10 <sup>-3</sup>	(0.94±0.07)·10 <sup>-3</sup>	1.15±0.3
	1.606	14 <sup>01</sup>	(12.5±0.8)·10 <sup>-3</sup>	(7.7±0.6)·10 <sup>-3</sup>	1.63±0.25
	1.575	22 <sup>01</sup>	(12.3±0.8)·10 <sup>-3</sup>	(11.1±0.8)·10 <sup>-3</sup>	1.11±0.11
	1.538	30 <sup>01</sup>	(1.37±0.2)·10 <sup>-3</sup>	(1.44±0.1)·10 <sup>-3</sup>	0.95±0.18
Σ <sub>1.6 мкм</sub>		(27.29±2)·10 <sup>-3</sup>	(21.10±1.6)·10 <sup>-3</sup>	1.29±0.2	
1.497	11 <sup>12</sup>	(0.075±0.005)·10 <sup>-3</sup>	(0.045±0.01)·10 <sup>-3</sup>	1.67±0.4	
1.47	00 <sup>03</sup> *	(0.43±0.06)·10 <sup>-3</sup>	(0.30±0.04)·10 <sup>-3</sup>	1.44±0.35	
1.434	00 <sup>03</sup>	0.44±0.002·10 <sup>-3</sup>	0.037±0.002	1.18±0.1	
{	1.317	24 <sup>01</sup>	(0.31±0.04)·10 <sup>-3</sup>	(0.27±0.05)·10 <sup>-3</sup>	1.15±0.3
	1.293	32 <sup>01</sup>	(0.098±0.01)·10 <sup>-3</sup>	(0.09±0.01)·10 <sup>-3</sup>	1.09±0.2
{	1.221	02 <sup>03</sup>	(1.16±0.2)·10 <sup>-3</sup>	(1.04±0.1)·10 <sup>-3</sup>	1.11±0.3
	1.206	10 <sup>03</sup>	(1.72±0.2)·10 <sup>-3</sup>	(1.68±0.2)·10 <sup>-3</sup>	1.02±0.2
Σ <sub>1.2 мкм</sub>		(2.88±0.4)·10 <sup>-3</sup>	(2.72±0.3)·10 <sup>-3</sup>	1.06±0.25	
{	1.065	04 <sup>03</sup>	(2.64±0.7)·10 <sup>-5</sup>	(1.81±0.55)·10 <sup>-5</sup>	1.45±0.6
	1.052	12 <sup>03</sup>	(8.68±0.78)·10 <sup>-5</sup>	(7.34±0.74)·10 <sup>-5</sup>	1.18±0.2
	1.038	20 <sup>03</sup>	(3.59±0.35)·10 <sup>-5</sup>	(2.82±0.36)·10 <sup>-5</sup>	1.27±0.25
Σ <sub>1.05 мкм</sub>		(14.91±1.79)·10 <sup>-5</sup>	(11.98±1.65)·10 <sup>-5</sup>	1.25±0.3	

\*CO<sub>2</sub>; фигурными скобками объединены ферми-резонирующие уровни.

Газообразный CO<sub>2</sub> исследовался при комнатной температуре и давлениях p<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 ÷ 60 атм (ρ = 2—18 кг/м<sup>3</sup> [3]), жидкий — при t = 0 ÷ 20° С, p<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 40 ÷ 55 атм (ρ = 720 ÷ 950 кг/м<sup>3</sup>). CO<sub>2</sub> подавался в кюветы через редуктор и систему осушки, описанную в [4]. Осушение осуществлялось охлаждением кюветы льдом или при t > 0° — термостатированной жидкостью.

Измерения проводились на спектрометре ДОО-8 при спектральной ширине щели ≈ 4 см<sup>-1</sup> для λ = 1.5 мкм, а также на установке, описанной в [4]. Интегральные интенсивности полос S = (1.976/ρl) ∫ ln(I<sub>0</sub>/I) dν [см<sup>-2</sup>·амага<sup>-1</sup>] (ρ в кг/м<sup>3</sup>; T<sub>CO<sub>2</sub></sub> (273 К, 1 атм) = 1.976 кг/м<sup>3</sup> [3]) определялась; для газа по графику зависимости измеренных величин ∫ ln(I<sub>0</sub>/I) dν от ρl; для жидкости — среднее из измеренных величин S, посылку изменения ρl в жидкости, как правило, были невелики. Базовая линия I<sub>0</sub>(λ) проводилась через точки, соответствующие минимумам поглощения.

### Результаты и их обсуждение

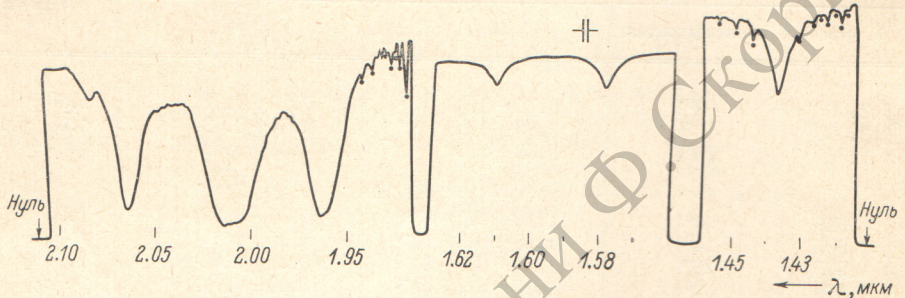
На рисунке показаны некоторые участки спектра поглощения жидкого CO<sub>2</sub>. Результаты измерений интегральных интенсивностей представлены в таблице. В спектре жидкого CO<sub>2</sub> исчезает вращательная структура полос, характерная для газа; все исследованные полосы имеют один максимум и меньшую, чем в газе полуширину.

Максимум полос в жидкости при  $t=0\div 20^\circ\text{C}$  сдвинут относительно центра соответствующих полос в газе при  $t=20\div 25^\circ\text{C}$  в «красную» сторону на  $7\div 20\text{ см}^{-1}$  для разных полос. Для некоторых полос, например для  $0\ 003, 0\ 401, 2001$ , величина сдвига уменьшается при повышении температуры жидкого  $\text{CO}_2$ , для большинства полос этот эффект находится в пределах погрешностей измерений. В таблице значения  $\lambda$  соответствуют центру полос в газовой фазе.

Полученные в настоящей работе величины интегральных интенсивностей в газовой фазе  $S_{\text{газ}}$  хорошо согласуются с данными других авторов [5-12].

Приведенные в таблице значения  $S_{\text{ж}}$  усреднены по разным температурам, поскольку в пределах погрешностей зависимость  $S_{\text{ж}}$  от  $t^\circ$  в интервале  $t^\circ=0\div 20^\circ\text{C}$  не обнаружена. Исключение составляют полосы триады 2 мкм, где эта зависимость, видимо, связана с «горячими» переходами. Для этих полос в таблице приведены значения  $S_{\text{ж}}$  при  $t\approx 17\div 20^\circ\text{C}$ .

Как видно из таблицы, в пределах погрешностей измерений для большинства полос  $S_{\text{газ}}\approx S_{\text{ж}}$ , при этом для средних величин всех полос, кроме одной  $3001$ ,  $S_{\text{газ}} > S_{\text{ж}}$ . Обратное неравенство  $S_{\text{ж}} > S_{\text{газ}}$  для этой полосы связано с тем, что в жидкости из-за наложения на полосу  $3001$  полосы  $0312$  ( $\lambda(0312)\approx 1.529\text{ мкм}$ ) измерялась суммарная



Спектр поглощения жидкого  $\text{CO}_2$  в участках 2, 1.6 и 1.43 мкм.

$t_{\text{CO}_2}=0.98\text{ см}$ ,  $t=0^\circ\text{C}$ ,  $p=55\text{ атм}$ . Вертикальные линии — спектральная ширина щели; точками помечены линии поглощения водяного пара.

интенсивность этих полос, тогда как в газе, где полосы разделяются легче, только интенсивность полосы  $3001$ .

Для пяти полос  $1201$ ,  $1401$ ,  $1112$ ,  $0003^*$ ,  $0003$ , а также для суммарных интенсивностей триады 2 мкм и тетрады 1.6 мкм неравенство  $S_{\text{газ}} > S_{\text{ж}}$  выполняется и с учетом погрешностей измерений, при этом максимальное уменьшение  $S_{\text{ж}}$  по сравнению с  $S_{\text{газ}}$  не более чем в 1.7 раза.

Уменьшение упомянутых суммарных интенсивностей в жидком  $\text{CO}_2$ , очевидно, происходит за счет уменьшения  $S_{\text{ж}}$  только одной из ферми-резонирующих полос —  $1201$  и  $1401$  — для триады и тетрады соответственно.

Качественно совпадает с полученным в настоящей работе  $S_{\text{газ}} > S_{\text{ж}}$  результат работы [13], где для суммарных интенсивностей полос тетрады  $1401$  и  $2201$  получено отношение  $S_{\text{газ}}/S_{\text{ж}}\approx 3.3$  (при  $t=25^\circ\text{C}$ ). Количественное несоответствие, видимо, связано с тем, что взятое авторами [13] из работы [14] значение  $S_{\text{газ}}$  ( $2201$ ,  $1401$ )  $\approx 0.04\text{ см}^{-2}\cdot\text{амага}^{-1}$  завышено по сравнению с данными настоящей работы и других авторов [5, 8-10] ( $S_{\text{газ}}\approx 0.026\div 0.021\text{ см}^{-2}\cdot\text{амага}^{-1}$ ). С другой стороны, величины  $S_{\text{ж}}$ , найденные в [13] для полос  $1401$  и  $2201$  ( $0.0054$  и  $0.0065\text{ см}^{-2}\cdot\text{амага}^{-1}$  соответственно), меньше полученных в настоящей работе (см. таблицу).

В таблице приведены непосредственно измеренные величины  $S_{\text{ж}}$  без учета поправки на эффект поля в жидкости. Такой учет необходим для выделения влияния межмолекулярных взаимодействий собственно на вероятности переходов в жидкой фазе. Поскольку все обследованные полосы являются слабыми ( $\alpha \ll n$ , где  $\alpha$  — показатель поглощения полос,  $n$  — показатель преломления жидкого  $\text{CO}_2$ ), согласно [15], поправку на эффект поля можно взять в виде  $\Theta=9n/(n^2+2)^2$ , тогда  $S_{\text{ж}}$  (истин.)  $=\Theta S_{\text{ж}}$  (измер.)  $\approx 0.9 S_{\text{ж}}$  (измер.) ( $n_{\text{CO}_2}\approx 1.2$  [16]). Таким образом, истинные интегральные интенсивности обследованных полос в жидком  $\text{CO}_2$  также оказываются меньше соответствующих интенсивностей в газовой фазе. Это уменьшение не связано с разной природой температурной зависимости интенсивностей этих полос в газе и жидкости [15], поскольку при  $0 < T < 300\text{ К}$  интенсивности всех обследованных полос в газообразном  $\text{CO}_2$  не зависят от температуры [1], а температурная зависимость интенсивностей в жидкой фазе связана преимущественно с межмолекулярными взаимодействиями [15].

Таким образом, уменьшение  $S_{\text{ж}}$  по сравнению с  $S_{\text{газ}}$  следует отнести за счет изменения при фазовом переходе жидкость—газ характера и величины межмолекулярных взаимодействий.

Следует подчеркнуть, что именно изменение агрегатного состояния, а не плотности ведет в данном случае к изменению интегральных интенсивностей. Действительно, при изменении плотности газообразного  $\text{CO}_2$  примерно на порядок ( $20\div 180\text{ кг/м}^3$ ) измеренные значения  $S_{\text{газ}}$  практически не меняются, тогда как при переходе от газа

к жидкости, при котором  $\rho_{CO_2}$  меняется в 4—5 раз,  $S_x$  уменьшается по сравнению с  $S_{газ}$ .

Сопоставление величин интегральных интенсивностей слабых разрешенных полос жидкого и газообразного  $CO_2$  в области 1—2 мкм показывает, что влияние фазового перехода жидкость—газ на изменение этих величин не слишком велико ( $S_{газ} \approx (1—1.7)S_x$ ). Это позволяет рассматривать данные о пропускании, полученные в области слабых разрешенных полос в жидком  $CO_2$ , как нижний предел при экстраполяции к случаю газа той же массы.

Автор благодарит В. И. Дианова-Клокова за постановку задачи и руководство работой, а также О. Н. Скобееву и А. Е. Шитову за помощь в обработке результатов.

### Литература

- [1] В. М. Осипов. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, Л., 1971.
- [2] «Planetary atmospheres». Sympos. № 40, Dordrecht, Holland, 1971.
- [3] М. П. Вукалович, В. В. Алтуни. Теплофизические свойства двуокиси углерода. Атомиздат, 1965.
- [4] Т. Г. Адикс. Опт. и спектр., 40, 1976.
- [5] R. A. Toth, R. H. Hunt, E. K. Plyler. J. Mol. Spectry, 38, 107, 1971.
- [6] D. E. Burch, D. A. Gryvnaк, R. R. Patty. J. Opt. Soc. Am., 58, 335, 1968.
- [7] H. D. Davning, R. H. Hunt. J. Quant. Spectr. Rad. Trans. 15, 311, 1973.
- [8] B. D. Schurin, R. E. Ellis. Appl. Opt., 7, 467, 1968.
- [9] D. E. Burch, D. A. Gryvnaк, R. A. Patty. Aeronutron. Repts., Nos. U-2955. Dec. 1964; U-1327, June 1965; U-3201, August 1965.
- [10] R. W. Boese, J. H. Miller, E. C. V. Inn, L. P. Giver. J. Quant. Spectr. Rad. Trans., 8, 1001, 1968.
- [11] К. П. Василевский, Л. Е. Данилочкина, В. А. Казбанов. Опт. и спектр., 38, 871, 1975.
- [12] В. А. Болдырев, В. А. Казбанов. Изв. АН СССР, сер. ФАО, 1976.
- [13] W. C. Waggener, A. J. Weinberger, R. W. Stoughton. J. Phys. Chem., 71, 4320, 1967.
- [14] E. F. Barker, T. Y. Wu. Phys. Rev., 45, 1, 1934.
- [15] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [16] Handbook of Chemistry and Physics, II. 37<sup>th</sup> Edition, Cleveland, Ohio, 1955—1956.

Поступило в Редакцию 1 июля 1975 г.