

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНДУЦИРОВАННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО CO_2 В ОБЛАСТИ 3—4 мкм

Т. Г. Адикс

Измерены бинарные коэффициенты поглощения и спектральные контуры трех индуцированных полос поглощения газообразного CO_2 , 3.32, 3.575 и 3.74 мкм (01¹1 — 00⁰0, 20⁰0 — 00⁰0 и 12⁰0 — 00⁰0) при температурах 273, 296, 335 и 359 К и давлениях $P_{\text{CO}_2} = 14\text{—}90$ атм. Показано, что интегральные бинарные коэффициенты поглощения всех трех полос уменьшаются с ростом температуры в соответствии с теоретической формулой Кранендонка для квадруполь-индуцированной абсорбции. Спектральный бинарный коэффициент поглощения неодинаково меняется с ростом температуры в различных частях контуров полос, при этом максимальное его уменьшение имеет место вблизи максимумов полос. Полуширины полос растут с ростом температуры.

Введение

Интервал 3—4 мкм является одним из окон прозрачности атмосферы Венеры, в котором осуществляется перенос излучения. Прозрачность этого «окна» в значительной степени определяется поглощением в трех индуцированных полосах CO_2 , 01¹1—00⁰0, 20⁰0—00⁰0 и 12⁰0—00⁰0 (3.32, 3.575 и 3.74 мкм соответственно) [1, 2]; при этом существенным оказывается характер температурной зависимости индуцированного поглощения [3].

Экспериментальному исследованию температурной зависимости индуцированного поглощения в области колебательно-вращательных полос CO_2 посвящено сравнительно немного работ, касающихся в основном фундаментальной полосы CO_2 в области 7.5 мкм [4—6]. При этом результаты разных авторов не полностью согласуются между собой. Данных по температурной зависимости полосы 3.32 мкм в литературе нам найти не удалось. Что касается полос 3.575 и 3.74 мкм, то такого рода данные содержатся, насколько нам известно, в единственной работе [6].

В связи со сказанным изучение температурной зависимости индуцированного поглощения в окне 3—4 мкм продолжает оставаться актуальным.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению температурной зависимости интенсивности, спектрального коэффициента поглощения и полуширины трех индуцированных полос поглощения CO_2 , 3.32, 3.575 и 3.74 мкм в интервале температур $T = 273\text{—}359$ К.

Условия эксперимента

Спектры CO_2 записывались при давлениях $p_{\text{CO}_2} = 14\text{—}90$ атм и температурах $T = 273, 296, 335$ и 359 К, при этом плотность составляла $\rho_{\text{CO}_2} = 14\text{—}90$ амага [7].

В измерениях использовались стальные кюветы, заключенные в теплоизоляционные кожухи, длиной $l = 50$ и 109 см; последняя могла работать так же, как трехходовая типа Пфунда с базой около 1 м при внесении в нее двух сферических зеркал с отверстиями в центре.

Температура выше комнатной поддерживалась с помощью термостатированной жидкости, заполнявшей кожух кюветы, а $T=273\text{ К}$ — обкладыванием кюветы обычным льдом. Температура определялась ртутным термометром, погруженным в кожух кюветы, и при температуре выше комнатной поддерживалась постоянной по длине кюветы в пределах $\pm 2^\circ\text{ С}$.

Газообразный CO_2 подавался в кюветы из баллонов пищевой углекислоты через редуктор и систему осушки, описанную в [2]. Контроль осушки осуществлялся сопоставлением поглощения в линиях водяного пара в области около 3.17 мкм в откачанной и заполненной CO_2 кюветках; при этом заметного усиления линий водяного пара обнаружено не было (см. далее рис. 1).

Обработка результатов

Пример спектра поглощения CO_2 в области $3.2\text{—}3.85\text{ мкм}$ при $T=273^\circ\text{ К}$, $p_{\text{CO}_2}=35\text{ атм}$, $l=109\text{ см}$ представлен на рис. 1. Вертикальными штрихами помечены длины волн, в которых определялись коэффициенты поглощения, жирными штрихами выделены максимумы полос поглощения.

Линия нулевого поглощения $J_0(\lambda)$ записывалась в откачанной кювете для каждой температуры с различными коэффициентами усиления. При обработке полосы 3.32 мкм она совмещалась с теми точками спектрограммы на краях полосы, в которых отсутствует поглощение (рис. 1).

Полоса 3.74 мкм лежит на крыле полосы $\text{CO}_2\ 4.3\text{ мкм}$ и базовой линией для нее $J'_0(\lambda)$ будет служить линия поглощения крыла $J'_0(\lambda)=J_{\text{кр.}}(\lambda)$ (рис. 1). Построение линии $J'_0(\lambda)$ осуществлялось следующим образом: используя полученные в работах [2, 8] значения коэффициентов поглощения в крыле полосы $4,3\text{ мкм}$ $k_{\text{кр.}}(\lambda)$, на спектрограммы наносились значения $J_{\text{кр.}}^{\text{э}}(\lambda)=J_0(\lambda)\exp[-\bar{k}_{\text{кр.}}(\lambda)\rho^2l]$ на расстояниях через каждые 20 см^{-1} от максимума полосы 3.74 мкм ; затем через эти точки проводилась сплошная кривая $J_{\text{кр.}}(\lambda)$; здесь $\bar{k}_{\text{кр.}}(\lambda)$ — среднее по данным [2, 8] значение коэффициента поглощения крыла полосы 4.3 мкм на данной длине волны.¹ Значения $k_{\text{кр.}}(\lambda)$ получены в работах [2, 8] при $T=296\text{ К}$. Для нахождения значений $k_{\text{кр.}}(\lambda, T\neq 296\text{ К})$ была сделана оценка температурной зависимости коэффициента поглощения в трех длинах волн $\lambda_{1,2,3}$ крыла полосы 4.3 мкм (помечены на рис. 1 цифрами 1, 2, 3), используя имеющийся экспериментальный материал.

Значения $k_{\text{кр.}}(\lambda, T\neq 296\text{ К})$ для построения линии поглощения крыла при $T\neq 296\text{ К}$ вычислялись по формуле $k_{\text{кр.}}(\lambda, T)=k_{\text{кр.}}^{\text{э}}(\lambda, 296\text{ К})\gamma$, где γ — средняя для трех длин волн λ^* величина отношения $k_{\text{кр.}}(\lambda^*, T)/k_{\text{кр.}}(\lambda^*, 296\text{ К})$. Что касается полосы 3.575 мкм , то из рис. 1 видно, что это слабая полоса, для которой в качестве базовой линии частично служит крыло полосы 3.74 мкм , проводимое с определенным произволом. С коротковолновой стороны при больших давлениях и температурах эта полоса перекрывается с полосой 3.32 мкм . Очевидно поэтому определение различных параметров полосы 3.575 мкм сопряжено с наибольшими погрешностями.

Как было показано в [2, 5], измеряемые величины интегральной интенсивности $A(\rho, T)$ и спектрального коэффициента поглощения $\alpha(\nu, \rho, T)$ в области индуцированных колебательно-вращательных полос CO_2 можно представить в виде

$$A(\rho, T) = \frac{1}{l} \int \ln I_0/I(\nu, \rho, T) d\nu = A_1(T)\rho + A_2(T)\rho^2,$$

$$\alpha(\nu, \rho, T) = \frac{1}{l} \ln I_0/I(\nu, \rho, T) = a_1(\nu, T)\rho + a_2(\nu, T)\rho^2,$$

¹ Значения $k_{\text{кр.}}(\lambda)$, по данным [2, 8], различались в среднем на 25%, что может быть объяснено как погрешностями измерений, так и неточностью в разметке шкалы длин волн.

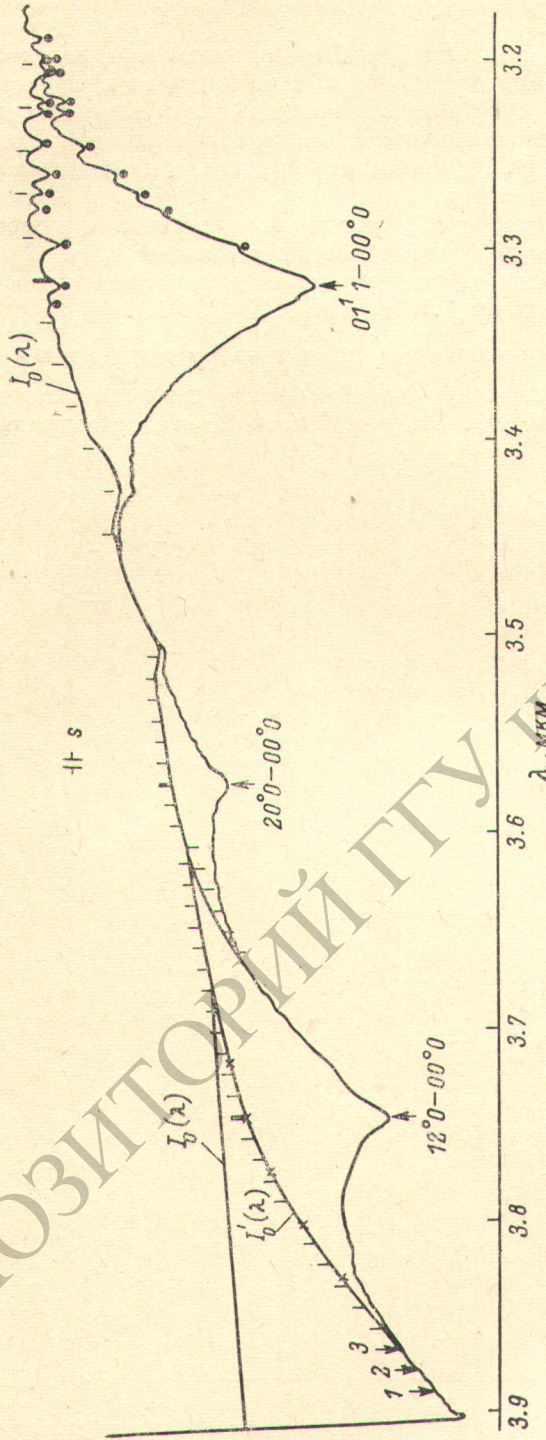


Рис. 4. Спектр поглощения CO_2 в области 3.2—3.9 мкм.

Точками помечены линии поглощения водяного пара; крестики — расчетные значения $J_{\text{кр}}$. (λ) крыла полосы CO_2 4.3 мкм. s — спектральная ширина щели, $T = 273 \text{ K}$, $p_{\text{CO}_2} = 35 \text{ атм.}$, $p_{\text{CO}_2} = 48.6 \text{ атм.}$, $l = 109 \text{ см.}$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ
 НИИ Ф. СКОРИНЫ

где $A_1(T)$ и $\alpha_1(\nu, T)$ — соответственно интегральная интенсивность и спектральный коэффициент поглощения разрешенных полос изотопной молекулы $C^{16}O^{18}O$; $A_2(T)$ — коэффициент бинарной индукции и $\alpha_2(\nu, T)$ — спектральный коэффициент индуцированного поглощения молекулы $^{12}C^{16}O_2$.

Подлежащие в настоящей работе определению величины $A_2(T)$ и $\alpha_2(\nu, T)$ для индуцированных полос находились из графиков зависимости $A(\rho, T)/\rho$ и $\alpha(\nu, \rho, T)/\rho$ от плотности ρ_{CO_2} как тангенсы углов наклона прямых к оси абсцисс с погрешностью, равной стандартной ошибке в определении $A_2(T)$ и $\alpha_2(\nu, T)$; именно эта величина и приводится в дальнейшем в качестве погрешности измерений.

Полуширина полос $\gamma(T)$ [см⁻¹] определялась непосредственно из спектральных контуров индуцированных полос $\alpha_2(\nu, T)$ как полная ширина на половине интенсивности в максимуме полосы (показана на рис. 2, а для полосы 3.32 мкм при $T=359$ К).

Результаты и их обсуждение

А. Бинарный коэффициент поглощения, спектральный контур. На рис. 2 представлены спектральные контуры

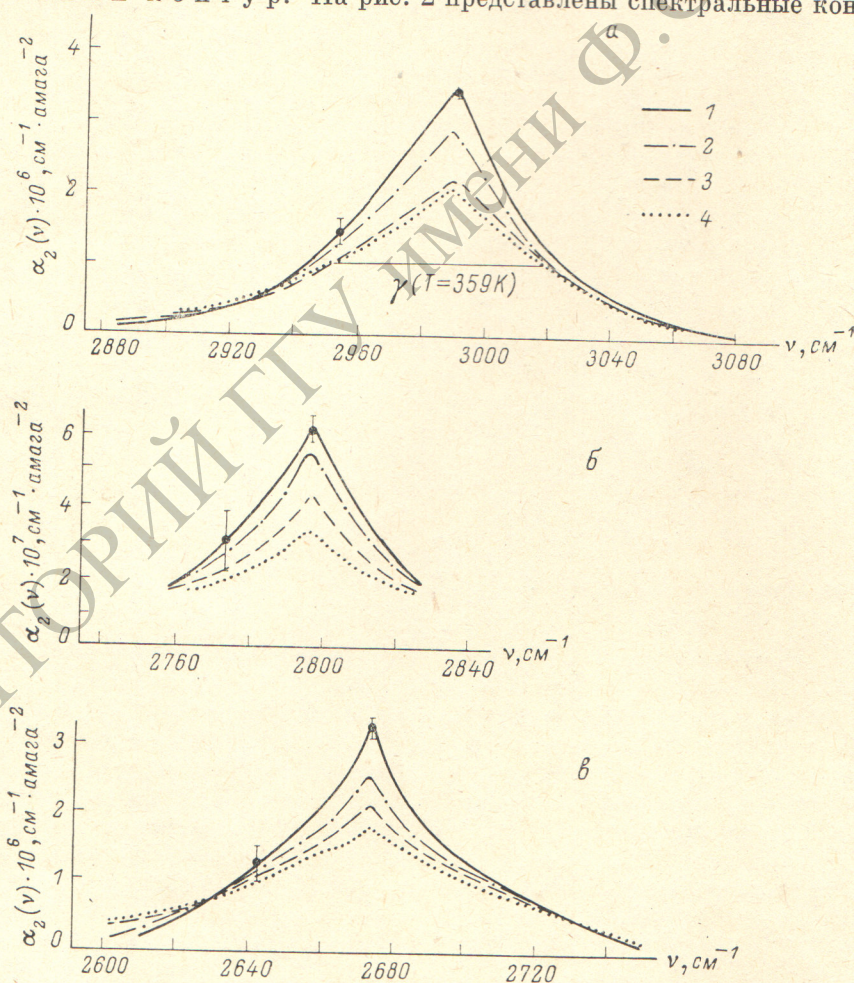


Рис. 2. Спектральный ход коэффициентов индуцированного поглощения CO_2 при разных температурах.

1 — 273, 2 — 296, 3 — 336, 4 — 359 К в полосах 3.32 (а), 3.575 (б) и 3.74 мкм (в).

полос 3.32, 3.575 и 3.74 мкм для четырех измеренных температур, а в таблице — величины бинарных коэффициентов поглощения A_2 и полуширин γ для этих температур.

T, К		λ , мкм		
		3.32	3.575	3.74
273	$A_2 \cdot 10^4$	2.3 ± 0.1	0.3 ± 0.07	1.75 ± 0.20
	γ	53 ± 3	43 ± 5	42 ± 4
296	$A_2 \cdot 10^4$	2.08 ± 0.12	0.27 ± 0.07	1.62 ± 0.25
	γ	58 ± 3	45 ± 5	52 ± 4
336	$A_2 \cdot 10^4$	1.87 ± 0.18	0.22 ± 0.06	1.41 ± 0.25
	γ	70 ± 4	50 ± 6	62 ± 5
359	$A_2 \cdot 10^4$	1.79 ± 0.19	0.2 ± 0.06	1.33 ± 0.28
	γ	74 ± 4	62 ± 6	68 ± 5
	$n(A_2)$	-0.9 ± 0.2	-1.4 ± 0.7	-1.1 ± 0.4
	$n(\gamma)$	1.3 ± 0.5	1.5 ± 0.5	1.6 ± 0.6

Примечание. A_2 [$\text{см}^{-2} \cdot \text{амага}^{-2}$]; γ [см^{-1}].

В литературе мы не нашли данных о бинарных коэффициентах поглощения обследованных полос, за исключением работы автора [2], где для полосы 3.32 мкм приводится значение A_2 (296 К) = $(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ см}^{-2} \cdot \text{амага}^{-2}$. Это значение выше приведенного в таблице при этой температуре, хотя обе величины A_2 находятся в пределах погрешностей измерений. Более надежным следует считать значение A_2 , полученное в настоящей работе, поскольку для его определения использовались кюветы оптимальной длины. Значение A_2 , полученное в [2], следует рассматривать как оценочное, предварительное.

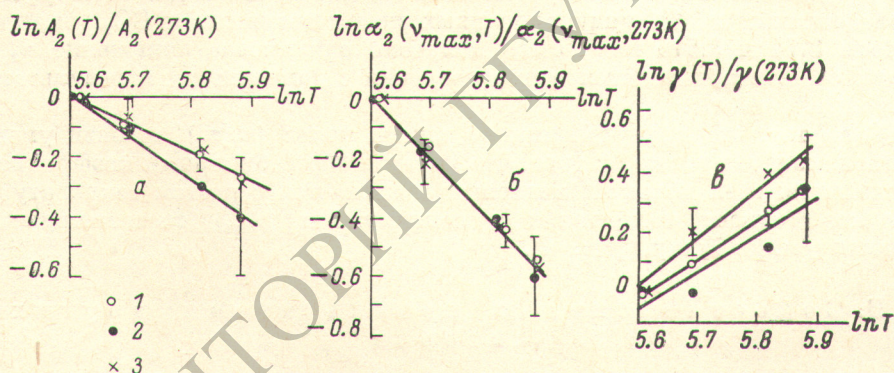


Рис. 3. Зависимости $\ln A_2(T)/A_2(273 \text{ К})$ (а), $\ln \alpha_2(\nu_{\max}, T)/\alpha_2(\nu_{\max}, 273 \text{ К})$ (б) и $\ln \gamma(T)/\gamma(273 \text{ К})$ (в) от $\ln T$ для полос 3.32 (1) 3.575 (2) и 3.74 мкм (3).

Б. Температурная зависимость. Как показала обработка результатов, в обследованном интервале температур $T=273-359$ К температурная зависимость величин $A_2(T)$, $\alpha_2(\nu, T)$ и $\gamma(T)$ может быть представлена степенной функцией типа

$$\Phi(T) = \Phi(T_0) (T/T_0)^n, \quad (1)$$

где $\Phi(T)$ — любая из вышеозначенных величин.

Для нахождения показателя степени n строились графики зависимости $\ln \Phi(T)/\Phi(273 \text{ К})$ от $\ln T$ и n определялся как тангенс угла наклона полученных прямых к оси абсцисс. Примеры таких графиков для $\Phi=A_2$, $\alpha_2(\nu_{\max})$ и γ для трех полос приведены на рис. 3. Для нахождения погрешности в определении n строились прямые с максимальным и минимальным наклонами в пределах «усов» на этих графиках.

В последних двух строках таблицы приведены полученные значения n для бинарного коэффициента поглощения $n(A_2)$ и полуширины $n(\gamma)$ трех обследованных полос. Видно, что интегральные бинарные коэффициенты поглощения понижаются с ростом температуры, а полуширины растут в пределах погрешности измерений примерно одинаково для всех трех полос.

На рис. 4 графически представлены величины $n[\alpha_2(\nu)]$ для обследованных точек контуров. Из рис. 4 видно, что вблизи максимумов полос $\alpha_2(\nu)$ уменьшается с ростом температуры примерно как T^{-2} . По мере уве-

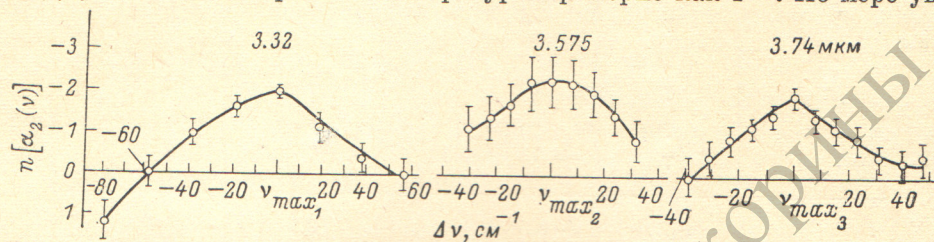


Рис. 4. Значения показателя степени n в температурной зависимости $\alpha_2(\nu, T) = \alpha_2(\nu, T_0)(T/T_0)^n$ в различных точках контуров полос 3.32, 3.575 и 3.74 мкм.

Кружки — экспериментальные значения.

личения расстояния от центра полосы $|n(\alpha_2)|$ уменьшается и на расстояниях $|\Delta\nu| = |\nu - \nu_{\max}| \geq 50 \div 70 \text{ см}^{-1}$ n становится больше или равен нулю. Здесь, однако, следует заметить, что именно в крыльях точность измерений наименьшая. Тем не менее наблюдаемое по мере удаления от центра полос уменьшение $|n(\alpha_2)|$ выходит за пределы погрешностей измерений.

Этот результат качественно совпадает с данными работы [5], согласно которым при увеличении температуры $\alpha_2(\nu)$ понижается вблизи максимумов полосы CO_2 7.5 мкм и растет в крыльях. С другой стороны, в работах [4, 6] для всех точек контура полосы 7.5 мкм, а также для всех других, обследованных в [6], индуцированных полос поглощения CO_2 , включая полосы 3.74 и 3.575 мкм, было получено одинаковое понижение $\alpha_2(\nu)$ с ростом T , что находится в противоречии с данными [5] и результатом настоящей работы.

Тот факт, что при удалении от центра полос $|n(\alpha_2)|$ должен уменьшаться, следует также из того, что интегральный бинарный коэффициент поглощения всех полос A_2^i медленнее понижается с ростом температуры, чем коэффициент поглощения в максимуме $\alpha_2^i(\nu_{\max})$ соответствующей полосы (см. таблицу, рис. 4).

В. Сопоставление с результатами других авторов

Теоретически температурные вариации бинарного коэффициента поглощения индуцированной абсорбции $A_2(T)$ исследовались в работе Кранендонка [9] для симметричных двухатомных молекул. Из нее следует, что зависимость $A_2(T)$ для квадруполь-индуцированной адсорбции в пренебрежении силами перекрытия содержится в интеграле

$$I = 12\pi \int_0^{\infty} x^{-6} g_0(x) dx, \quad (2)$$

где $x = R/\sigma$ (σ — параметр потенциала Ленард—Джонса) и $g_0(x) = \exp[U(x)/kT]$ — предельное значение функции распределения сталкивающихся пар при низких плотностях; $U(x)$ — межмолекулярный потенциал, который для случая CO_2 можно представить [5] в виде суммы потенциала Ленард—Джонса $U_{L-J} = 4\epsilon [(\sigma/k)^{12} - (\sigma/R)^6]$ и потенциала квадруполь-квадрупольных взаимодействий; последний зависит от квадрупольного момента молекул Θ , а также от расстояний и углов между ними.

Температурный ход интеграла (2) в виде $J(T)/J(273\text{ K})$ мы получили, воспользовавшись приведенным в работе [10] на рис. 7 сопоставлением расчетных и экспериментальных величин второго диэлектрического виртуального коэффициента $B(T) \sim J/T$, при этом параметры потенциала $U(x)$ были равны $\sigma = 3.819 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k = 218.8 \text{ K}$ и $\Theta = (4.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-26} \text{ esu}$.

На рис. 5 расчетная кривая $I(T)/I(273\text{ K})$ сопоставлена с экспериментальными величинами $A_2(T)/A_2(273\text{ K})$ для трех обследованных полос. Видно, что для полос 3.32 и 3.74 мкм совпадение экспериментальных температурных вариаций с теоретическими хорошее, для полосы 3.575 мкм несколько хуже, но также находится в пределах погрешностей измерений, которые, как отмечалось выше, у этой полосы наибольшие. На этом же рис. 5 штрихами нанесена кривая, рассчитанная на основе эмпирической формулы (3), полученной в работе [6] для температурной зависимости спектрального коэффициента поглощения $\alpha_2(\nu, T)$ всех обследованных

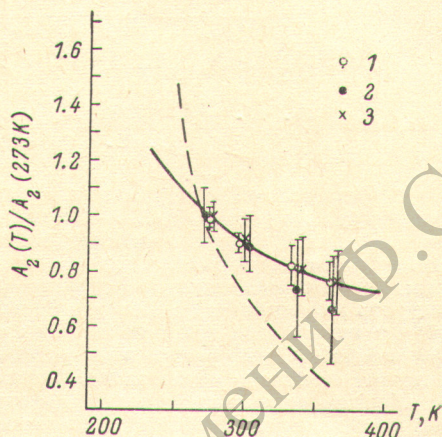


Рис. 5. Относительные изменения с температурой интегральных бинарных коэффициентов поглощения в индуцированных полосах CO_2 3.32 (1), 3.575 (2) и 3.74 мкм (3).

Сплошная кривая — теоретический расчет по формуле Кранендонка, штриховая — расчет по эмпирической формуле из [6].

в этой работе индуцированных полос, включая полосы 3.575, 3.74 и 7.5 мкм,

$$F(T) = \alpha_2(\nu, T)/\alpha_2(\nu, T_0) = \exp \left[-5.4 \left(1 - T_0/T \right) \left(\frac{T}{273} \right)^2 \right], \quad (3)$$

где $T_0 = 300 \text{ K}$. Формула (3) предполагает одинаковую температурную зависимость для всех точек контура полос и, следовательно, может быть отнесена и к интегральному бинарному коэффициенту поглощения. Кривая $F(T)$ в области температур $T = 273 - 359 \text{ K}$ удовлетворительно аппроксимируется степенной функцией (1) с $n = -3.2$.

Сопоставление полученной в [6] температурной зависимости с нашими результатами (рис. 4 и 5) показывает, что она не описывает поведение ни интегральных, ни спектральных коэффициентов бинарной индукции CO_2 . Кроме того, то, что эта формула предполагает неизменность формы контура полосы с температурой, находится в противоречии с хорошо установленными фактами изменения контура линии и перераспределения заселенности вращательных уровней с температурой.

Литература

- [1] В. М. Осипов. Автореф. канд. дисс. ЛГУ, Л., 1971.
- [2] Т. Г. Адикс. Опт. и спектр., 40, 656, 1976.
- [3] Т. Г. Адикс, А. П. Гальцев, В. М. Осипов, В. П. Шарп. Космич. исследов., 15, 747, 1977.
- [4] А. А. Гальцев, М. А. Одишария. Изв. АН СССР, сер. ФАО, 6, 881, 1970.
- [5] L. Mannik, J. C. Strayland. Can. J. Phys., 50, 1355, 1972.
- [6] Н. И. Москаленко. Изв. вузов, физика, 9, 146, 1974.
- [7] М. П. Вуклович, В. В. Алтунин. Теплофизические свойства двуокиси углерода. Атомиздат, М., 1965.
- [8] D. E. Burch, D. A. Gryvnak, R. R. Patty, C. E. Bartky. J. Opt. Soc. Am., 59, № 3, 1969.
- [9] J. van Kranendonk. Physica, 24, 347, 1958.
- [10] W. Ho, G. Birnbaum, A. Rosenberg. J. Chem. Phys., 55, 1028, 1971.

Поступило в Редакцию 26 января 1978 г.