

УДК 535.34-14

О ПРИЧИНАХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ДЛИННОВОЛНОВОГО СПЕКТРА ИК ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ $\text{CO}_2 + \text{He}$

Кудрявцев А. А., Тонков М. В.

Получен спектр ИК поглощения газовой смеси $\text{CO}_2 + \text{He}$ в области $20-400 \text{ см}^{-1}$, индуцированный столкновениями молекул. В суммарном контуре выделена полоса, связанная со столкновениями молекул CO_2 с атомами гелия. Показано, что она возникает благодаря по крайней мере двум механизмам индукции дипольного момента — перекрытию электронных оболочек и поляризации атомов гелия квадрупольным полем CO_2 , оба механизма дают примерно равный вклад в спектр. Замечена деформация вращательно-трансляционной полосы пары $\text{CO}_2 + \text{CO}_2$ при добавлении гелия.

Расположенные в длинноволновой ИК области индуцированные столкновениями молекул спектры наблюдаются, как правило, благодаря поляризации электронных оболочек мультипольным полем партнера по столкновению [1]. Исключения из этого правила могут возникнуть, когда одним из партнеров является атом гелия, низкая поляризуемость которого определяет малую величину вклада мультипольного механизма в интенсивность спектра [2]. В этом случае появление спектра будет связано также с дипольным моментом, индуцированным перекрытием электронных оболочек сталкивающихся частиц. Эта гипотеза была подтверждена при исследовании длинноволновых спектров ИК поглощения газовых смесей $\text{CF}_4 + \text{He}$ [3] и $\text{CH}_4 + \text{He}$ [4]. В настоящей работе изучен индуцированный спектр смеси $\text{CO}_2 + \text{He}$. Целью работы было определение механизма индукции дипольного момента при столкновении этих частиц и проверка интерпретации этого спектра, предложенной в [2]. Уточнение закономерностей взаимодействия этих частиц позволит с большей достоверностью оценить вклад механизма перекрытия электронных оболочек в спектры, индуцированные столкновениями молекулы CO_2 с другими атомами благородных газов.

Спектры газовой смеси $\text{CO}_2 + \text{He}$ в области $20-400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1) изучены с помощью модернизированного Фурье-спектрометра ЛФС-1000 в многоходовой кювете [4] со слоем 3.5 м при температуре 243 К. Парциальные плотности составляли 7—16 Амага CO_2 и около 200 Амага гелия. В спектре смеси видна полоса поглощения, связанная с переходами в сталкивающейся паре молекул CO_2 , с положим высокочастотным крылом. Интересной особенностью наблюдаемых спектров является понижение интенсивности поглощения чистого CO_2 (спектр также приведен на рис. 1) при добавлении гелия. Этот факт будет обсужден далее. Увеличение поглощения при добавлении гелия в области крыла полосы CO_2 , несомненно, связано с возникновением спектра, индуцированного столкновениями $\text{CO}_2 + \text{He}$. Однако из-за деформации полосы CO_2 надежная регистрация этого спектра при использованном нами оптическом слое ниже 100 см^{-1} невозможна.

Приведенный на рис. 1 спектр смеси может быть описан соотношением

$$A(\nu) = A'_{aa}(\nu) \rho_a^2 + A_{ab} \rho_a \rho_b,$$

где A_{aa} , A_{ab} — бинарные коэффициенты поглощения, а ρ_a , ρ_b — плотности газов. В нашем случае $a = \text{CO}_2$, $b = \text{He}$. Штрих у коэффициента A'_{aa} обозначает, что эта величина наблюдается в присутствии гелия и, как видно из рис. 1, не совпадает с бинарным коэффициентом A_{aa} чистого CO_2 . Поскольку расхождение величин A'_{aa} и A_{aa} невелико, а вклад поглощения, отвечающего переходам, ин-

дуцированными столкновениями двух молекул CO_2 , выше 100 см^{-1} не превышает 50 %, для определения спектра $A_{ab}(\nu)$ из измеренного в эксперименте $A(\nu)$ мы использовали коэффициент чистого газа $A_{aa}(\nu)$.

Спектр пары $\text{CO}_2 + \text{He}$, полученный после вычитания вклада спектра чистого CO_2 из суммарного, приведен на рис. 2. Спектр $\text{CO}_2 + \text{He}$ существенно шире спектра CO_2 и имеет более низкую интенсивность. Мы определили ее величину, проведя через экспериментальные точки кривую $Ax^2e^{-x}(1+x)^{-1}$, где $x = \nu/\nu_a$.

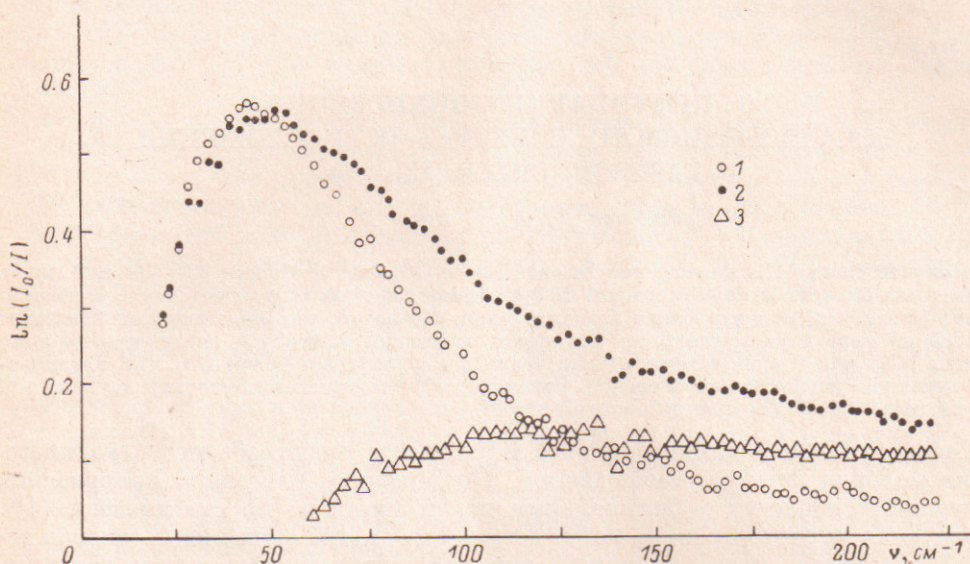


Рис. 1.

1 — спектр CO_2 (8.2 Амага), 2 — спектр смеси CO_2 (8.2 Амага) и He (200 Амага), 3 — спектр пары $\text{CO}_2 + \text{He}$ (разность кривых 1 и 2).

Такая кривая хорошо описывает экспериментальные точки и имеет характерную для индуцированных полос экспоненциальную асимптотику, а ее форма вблизи нуля частот мало сказывается на величине рассчитанной интенсивности. С найденными методом наименьших квадратов параметрами A и ν_a интегральная интенсивность полосы $A_{ab} = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2} \cdot \text{Амага}^{-2}$.

В [2] спектр пары $\text{CO}_2 + \text{He}$ был целиком связан с трансляционными переходами, индуцированными перекрыванием электронных оболочек. Для проверки такой интерпретации мы рассчитали интегральную интенсивность спектра, возникающего при квадрупольной индукции дипольного момента, используя

Использованные в расчетах молекулярные параметры

	$\sigma, \text{ \AA}$	$\epsilon/k, \text{ K}$	$\alpha, \text{ \AA}^3$	$Q, D\text{ \AA}$
He	2.556 [16]	10.22 [16]	0.2 [2]	—
CO_2	4.328 [17]	198.2 [17]	—	-4.3 [13]

формулы [5]. Взаимодействие частиц было описано потенциалом Леннарда-Джонса с параметрами, найденными по обычным комбинационным правилам из известных по литературным данным (см. таблицу). Рассчитанная величина $A_{ab} = 0.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-2} \cdot \text{Амага}^{-2}$ составляет заметную долю найденной из опыта интенсивности. Если учесть, что использование потенциала Леннарда-Джонса приводит, как правило, к занижению величины рассчитанной интенсивности, выдвинутая в [2] интерпретация спектра оказывается по крайней мере неполной.

Дополнительную информацию о механизме возникновения спектра можно получить, рассчитав отношение интегральной интенсивности к нулевому спектральному моменту

$$G_0 = \int_0^{\infty} A_{ab}(\nu) \left[\nu \operatorname{th} \frac{\hbar c \nu}{2kT} \right]^{-1} d\nu = \int_0^{\infty} S(\nu) d\nu.$$

Для мультипольного механизма индукции, используя [5], получим

$$A_{ab}/G_0 = Bl(l+1) + (l+2)(2l+3) \frac{\hbar I_{2l+6}}{4\pi c m \sigma^2 I_{2l+4}},$$

где B — вращательная постоянная молекулы, l — ранг мультиполя, m — приведенная масса сталкивающихся частиц, а

$$I_n = \int_0^{\infty} y^{-n+2} g(y) dy, \quad y = R/\sigma,$$

где R — расстояние между частицами, $g(y)$ — функция парного распределения. Рассчитанное для квадрупольного механизма отношение $A_{ab}/G_0 = 12 \text{ см}^{-1}$.

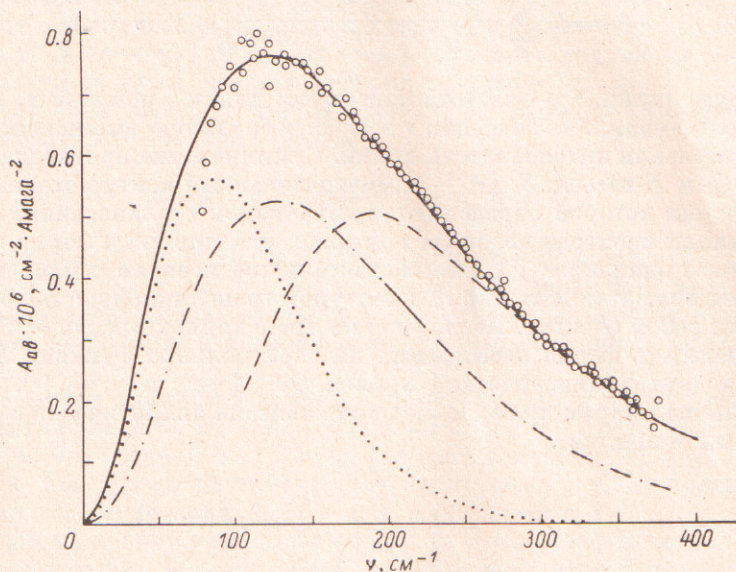


Рис. 2. Спектр пары $\text{CO}_2 + \text{He}$.

Кружки — эксперимент, сплошная кривая — аппроксимация $Ax^2e^{-x}(1+x)^{-1}$, пунктир — квадрупольный вклад, штриховая — избыток наблюдаемой интенсивности по отношению к квадрупольному вкладу, штрихпунктирная — расчет для вклада механизма перекрывания.

Для оценки этой же величины из опытных данных мы, основываясь на том, что в логарифмическом масштабе график спектральной функции $S(\nu)$ близок к прямой, описали функцию $S(\nu)$ экспонентой $C \exp(-\nu/\nu_c)$. Найденная из параметров C и ν_c величина $7.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Амага}^{-2}$ является верхней границей G_0 . Это дает $A_{ab}/G_0 = 26 \text{ см}^{-1}$, т. е. заметно больше величины, рассчитанной для квадрупольной индукции. Таким образом, этот механизм не объясняет целиком возникновение спектра, и для его интерпретации необходимо привлечение других механизмов.

Таким механизмом может быть перекрывание электронных оболочек. Для него также можно оценить теоретически отношение спектральных моментов. Полученные в [4] формулы для спектральных моментов индуцированного перекрыванием спектра при учете только первого анизотропного члена разложения дипольного момента по сферическим гармоникам дают следующее выражение:

$$\frac{A_{ab}}{G_0} = \frac{Bl(l+1)}{1 + |\Delta_l^{-2}|(2l+1)} + \frac{\hbar}{4\pi c m \sigma^2},$$

где l — ранг тензора, соответствующего первому члену разложения; ρ — параметр, характеризующий крутизну дипольного момента, а отношение $\Delta_l = \xi_l / \xi_0$ амплитуд первой анизотропной и нулевой гармоник определяет анизотропию дипольного момента. Первое слагаемое определяет вклад вращательного движения в отношении спектральных моментов. В нашем случае для пары $\text{CO}_2 + \text{He}$ благодаря небольшой величине постоянной B вращательный вклад невелик — его значение не превышает 2.3 см^{-1} . Если принять, что параметр крутизны ρ близок найденным ранее для атомов благородных газов [6] и пар $\text{CF}_4 + \text{He}$ и $\text{CH}_4 + \text{He}$, отношение $A_{ab}/G_0 \sim 40 \text{ см}^{-1}$. Это указывает, что привлечение индуцированного перекрыванием электронных оболочек дипольного момента может объяснить формирование индуцированной полосы пары $\text{CO}_2 + \text{He}$. Подтверждением такого вывода является близость формы полосы $\text{CO}_2 + \text{He}$ и формы трансляционной полосы смеси $\text{Ar} + \text{He}$ [6]. Интересно отметить, что интенсивности этих полос также близки.

Более подробную информацию о механизмах возникновения спектра можно извлечь, исследуя контуры полос, для чего свяжем контуры отдельных линий с их спектральными моментами. Будем считать, что полоса может быть рассчитана суммированием вкладов отдельных вращательных линий по формуле

$$A(\nu) = K \sum_n \frac{2\nu |1 - \exp(-hc\nu/kT)|}{1 + \exp[-hc(\nu - \nu_n)/kT]} A_n S_n(\nu - \nu_n),$$

где n нумерует линии, ν_n — частота максимума линии с номером n , K — нормировочная постоянная, включающая в себя интегральную интенсивность полосы, A_n — относительная интенсивность линии. Суммирование производится по всем линиям O -, Q - и S -ветвей. $S_n(\nu)$ — симметризованный контур отдельной линии, ширина и форма которой определяются механизмом столкновения. На примере индуцированных спектров водорода показано, что ширина и форма всех вращательных линий одинакова [7]. Это обстоятельство позволяет нам отождествить контуры всех вращательных линий с контуром трансляционной полосы, которая представляет собой Q -ветвь. Исследования трансляционных полос благородных газов показали, что форма отвечающих им спектральных функций $S(\nu)$ хорошо описывается двухпараметрической кривой $De^{-u}(1+u)$, $u = \nu/\nu_d$ [6]. Для такого контура величина параметра ν_d может быть связана аналитически с отношением спектральных моментов

$$\int_0^{\infty} D\nu^2 e^{-u}(1+u) d\nu \int_0^{\infty} D e^{-u}(1+u) d\nu = 4\nu_d^2.$$

Это же отношение может быть рассчитано через молекулярные постоянные. С использованием классической механики для описания поступательного движения молекул [8]

$$G_{\xi^2}^{\xi^2}/G_0^{\xi^2} = (kT/m) \langle |\nabla \mathbf{M}|^2 \rangle / \langle |\mathbf{M}|^2 \rangle.$$

Если дипольный момент \mathbf{M} индуцирован перекрыванием электронных оболочек, получаем, что

$$4\nu_d^2 \approx (2\pi c)^{-2} \frac{kT}{m\rho^2},$$

а для мультипольной индукции

$$4\nu_d^2 = (2\pi c)^{-2} (l+2)(2l+3) \frac{kT I_{2l+6}}{m\sigma^2 I_{2l+4}}.$$

При одновременном действии этих двух механизмов в спектре возникает еще одна компонента, отвечающая интерференции электростатического механизма и механизма перекрывания. Поскольку ее вклад в нулевой спектральный момент будет определяться произведением этих дипольных моментов, параметр ширины соответствующей спектральной функции ν_d выражается через среднее геометрическое параметров, найденных для «чистых» механизмов.

Относительные интенсивности линий были рассчитаны с матричными элементами индуцированного дипольного момента для вращательных переходов $\Delta J=0, \pm 2$ [9]. Таким образом, все параметры, кроме интегральной интенсивности полосы, можно определить из независимых данных. Для расчета относительных вкладов в интенсивность спектра «чистых» механизмов и интерференционного члена мы, исходя из общего выражения для интегральной интенсивности [5], получили формулу, учитывающую одновременное действие двух механизмов, которую не приводим из-за ее громоздкости.

Величина интенсивности спектра существенно зависит от знаков дипольных моментов, индуцированных разными механизмами. Эти знаки можно определить, рассмотрев компоненту M_z в системе координат столкновения. В такой системе имеем

$$M_z(\vartheta) = \sum_l [(l+1) Q_l \alpha R^{-4} + \xi_l \exp(-R/\rho)] P_l(\cos \vartheta),$$

где Q_l — мультипольный момент молекулы, α — поляризуемость атома, ϑ — угол между вектором R (осью z) и осью молекулы. Квантово-механические расчеты дипольного момента для столкновения атома гелия с благородными газами [10] показывают, что дипольный момент в таких парах направлен от гелия к более тяжелому атому. По-видимому, это справедливо и для пары $\text{CO}_2 + \text{He}$. Тогда при повороте молекулы CO_2 в такой системе координат от $\vartheta=0$ до $\vartheta=\pi/2$ при постоянном R компонента M_z будет уменьшаться по модулю от максимальной величины почти до нуля, оставаясь отрицательной.

Ограничим наше рассмотрение случаем $l \leq 2$. Тогда для механизма перекрытия электронных оболочек имеем

$$M_z(0) - M_z(\pi/2) = \frac{3}{2} \xi_2 \exp(-R/\rho) < 0.$$

Таким образом, $\xi_2 < 0$. Поскольку квадрупольный момент CO_2 $Q_2=Q$ также отрицателен [11], получаем, что знаки дипольных моментов, индуцированных перекрытием электронных оболочек и квадрупольным механизмом, совпадают и интерференционный член в выражении для интенсивности оказывается положительным.

При расчете мы приняли величину параметра $\rho=0.35 \text{ \AA}$, что равно значению этого параметра для пары $\text{He} + \text{Ar}$ [6]. Анизотропию Λ_2 , как и для системы $\text{CH}_4 + \text{He}$ [4], приняли равной 0.4. Изменение этой величины мало меняет суммарный контур. Рассчитанный контур был нормирован на интегральную интенсивность полосы подгонкой ξ_0 .

Рассчитанные кривые приведены на рис. 2. Эти кривые позволяют вычисленный вклад механизма перекрытия, включающий интерференционный член, сравнить с избытком наблюдаемой интенсивности по отношению к квадрупольному вкладу. Сильное различие этих кривых показывает, что учет только второй гармоники дипольного момента перекрытия не может объяснить наблюдаемый спектр. Кроме вклада высших гармоник дипольного момента перекрытия возможна еще одна причина расхождения рассчитанного спектра с экспериментальным — это неучет дипольного момента, вызванного деформацией конфигурации молекулы CO_2 при ее столкновении с атомом He [12]. Как следует из [12], вклад этого механизма максимален в области высокочастотного крыла полосы. Для разрешения этой альтернативы необходимы более подробные теоретические расчеты.

Для выделения спектра CO_2 в присутствии гелия, т. е. коэффициента $A'_{av}(\nu)$ из суммарного спектра, мы описали полосу $A_{av}(\nu)$ кривой $Ax^2e^{-x}(1+x)^{-1}$. Результат такого разделения приведен на рис. 3 вместе со спектром чистого CO_2 — коэффициентом $A_{aa}(\nu)$. Видно, что в области максимума полосы добавление гелия приводит к понижению интенсивности спектра. Изменения интегральной интенсивности лежат за пределами точности наших измерений, ограниченные в первую очередь процедурой разделения полос.

Наблюдаемый эффект может быть обусловлен по крайней мере двумя механизмами. Первый может быть назван статистическим, он определяется конечным объемом молекул. Конечный объем приводит в свою очередь к двум эффектам:

уменьшение свободного объема увеличивает частоту столкновений, а присутствие атома гелия вблизи молекулы CO_2 понижает вероятность столкновений молекул CO_2 друг с другом. Вклады этих эффектов могут быть оценены с помощью функции парного распределения, учитывающей плотность газа. Используя развитый в [13] подход, мы оценили эти вклады для наших условий. Оказалось, что оба вклада почти компенсируют друг друга, а их одновременный учет приводит к небольшому увеличению интенсивности на 4—5 %. Таким образом, статистический механизм не может объяснить наблюдаемый эффект.

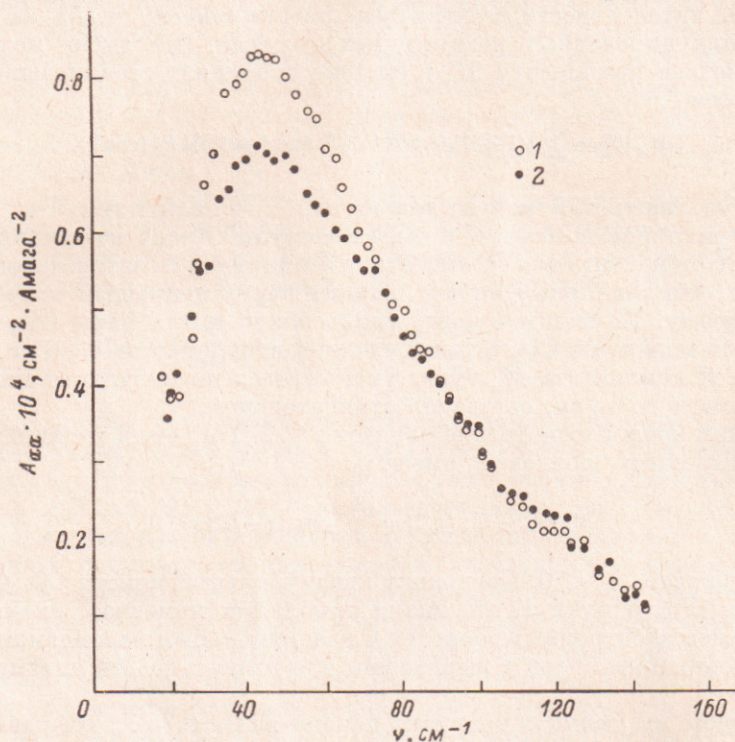


Рис. 3. Спектр CO_2 .

1 — без гелия, 2 — с гелием.

Второй механизм, который можно назвать динамическим, связан с возмущением динамики столкновений пары молекул CO_2 столкновением с атомом гелия. Это в свою очередь может вызвать изменение временной зависимости индуцированного дипольного момента при радиальном движении молекул [14] или возмущение вращательного движения молекул CO_2 . Качественные рассуждения и результаты последних экспериментов по исследованию влияния присутствия гелия на индуцированный спектр пары $\text{D}_2 + \text{Ar}$ [15] показывают, что и тот, и другой эффекты могут вызвать наблюдаемое понижение максимума интенсивности полосы. Однако отсутствие развитого теоретического описания этих эффектов не дает возможности количественной проверки их влияния на спектр.

Литература

- [1] Birnbaum G. — Proc. 75-th E. Fermi Int. School of Phys., Varrena, 1978, p. 411—445.
- [2] Bar-Ziv E., Weiss S. — J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 34—37.
- [3] Afanas'ev A. D., Bulanin M. O., Tonkov M. V. — Can. J. Phys., 1980, v. 58, p. 836—839.
- [4] Афанасьев А. Д., Буланин М. О., Тонков М. В. — Письма в ЖТФ, 1980, т. 6, в. 23, с. 1444—1446.
- [5] Gray C. G. — J. Phys., 1971, v. B4, p. 1661—1669.
- [6] Бухтоярова В. И., Тонков М. В. — Опт. и спектр., 1977, т. 43, в. 1, с. 194—196.
- [7] Watanabe A., Welsh H. L. — Can. J. Phys., 1967, v. 45, p. 2859—2871.

- [8] Brenner S. L., McQuarrie P. A. — *Can. J. Phys.*, 1971, v. 49, p. 837—847.
[9] Van Kranendonk J. — *Physica*, 1958, v. 24, p. 347—362.
[10] Lacey A. J., Byers-Brown W. — *Mol. Phys.*, 1974, v. 27, p. 1013—1028.
[11] Stogryn D. E., Stogryn A. P. — *Mol. Phys.*, 1966, v. 11, p. 371—393.
[12] Weiss S. — *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 86, p. 429—430.
[13] Бухтоярова В. И., Тонков М. В. — *Опт. и спектр.*, 1977, т. 42, в. 1, с. 26—32.
[14] Zaidi H. R., Van Kranendonk J. — *Can. J. Phys.*, 1971, v. 49, p. 385—394.
[15] Barnabei M., Buontempo U., Codastefano P., Maselli P. — *Can. J. Phys.*, 1985, v. 63, p. 586—591.
[16] Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961. 929 с.
[17] Sherwood A. E., Prausnitz J. M. — *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 41, p. 429—437.

Поступило в Редакцию 7 апреля 1986 г.
