

КАРС-спектроскопия двуокиси углерода в окрестности критической точки

В.Г.Аракчеев, В.Н.Баграташвили, А.А.Валеев, В.М.Гордиенко, В.В.Киреев, В.Б.Морозов,
А.Н.Оленин, В.К.Попов, В.Г.Тункин, Д.В.Яковлев

Методом КАРС-спектроскопии исследована трансформация спектров Q -полосы низкочастотной компоненты 1285 см^{-1} фермиевского дублета $2\nu_2/\nu_1$ молекулы CO_2 в окрестности критической точки ($T_c = 31.03^\circ\text{C}$, $P_c = 72.8\text{ атм}$). КАРС-спектры регистрировались в условиях изотермического изменения давления от 48 до 120 атм для нескольких значений температуры в диапазоне $25\text{--}36^\circ\text{C}$. При температуре свыше 29°C измеренные зависимости ширины Q -полосы от давления проходят через максимумы, на 40 % – 50 % превышающие уровень, характерный для ширины линии в жидкой фазе. При увеличении температуры положение максимумов смещается в сторону больших давлений. Дана интерпретация подобного неоднородного уширения на основе рассмотрения кластерной микроструктуры сверхкритической среды.

Ключевые слова: сверхкритические среды, двуокись углерода, КАРС-спектроскопия.

1. Введение

Сверхкритические среды (СКС), в первую очередь двуокись углерода, играют в современной химической технологии все более возрастающую роль как экологически чистые растворители и реагенты. СКС представляют собой сжатый газ, находящийся при температуре и давлении, которые превышают критические температуру T_c и давление P_c (для CO_2 $T_c = 31.03^\circ\text{C}$, $P_c = 72.8\text{ атм}$). Использование СКС, сочетающих в себе свойства газов (низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии) и жидкостей (высокая растворяющая способность), позволяет повысить эффективность процессов, основанных на использовании обычных газов или жидкостей, а также реализовать целый ряд принципиально новых процессов [1–3]. Благодаря сильному росту флуктуаций плотности и аномально высокой восприимчивости к внешним воздействиям [4, 5], свойства СКС имеют ряд ярких особенностей, прежде всего в ближайшей окрестности критической точки. Изучение микроструктуры и свойств СКС является актуальной фундаментальной задачей.

Методы колебательной спектроскопии (ИК спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)) активно применялись в исследовании СКС [6–13]. Информация об интенсивности, уширении и сдвиге резонансов, соответствующих различным колебательным модам, позволяет сделать определенные выводы о термодинамических параметрах среды и уровне флуктуаций плотности. Что касается спектроскопии КР, то до сих пор

для изучения СКС применялся, в основном, метод спонтанного КР [8–13]. Вследствие малости сечения КР спектроскопическую информацию приходилось накапливать в течение значительного времени, достигавшего в некоторых работах суток. Наибольшие трудности возникали при изучении колебательных спектров примесных молекул, растворенных в СКС.

Одним из результатов спектроскопических исследований однокомпонентных СКС методом спонтанного КР была регистрация значительного уширения Q -полос колебательных переходов молекул вблизи критической точки. Такое уширение наблюдалось для Q -полос молекул HD [8] и N_2 [9]. Отношение ширины линии в максимуме вблизи критической точки к ее ширине в закрытой области в HD равно 1.9, а в N_2 – 2.2. Аналогичное соотношение для ширины Q -полосы молекулы N_2 было получено в работе [7] методом нестационарной КАРС-спектроскопии.

Для колебаний молекулы углекислого газа, сверхкритическое состояние которого впервые наблюдалось в [14], эксперименты по спонтанному КР проводились в работах [10–12]. В работе [10] возрастания ширины Q -полос обеих компонент (1285 и 1388 см^{-1}) фермиевского дублета $2\nu_2/\nu_1$ вблизи критической точки зарегистрировано не было (здесь и далее спектральные компоненты определяются по их частотам, соответствующим разреженным газам). Это может быть объяснено плохим спектральным разрешением используемой спектральной аппаратуры (4.8 см^{-1}). В работе [11] было зафиксировано, что ширина Q -полосы низкочастотной компоненты при отстройке температуры от T_c на $+0.02^\circ\text{C}$ на 25 % больше ширины Q -полосы при отстройке на $+10^\circ\text{C}$ (при критической плотности углекислого газа $\rho_c = 0.468\text{ г/см}^3$). Для высокочастотной компоненты зависимость ширины Q -полосы от P и T была измерена в [12]. Полученная зависимость не содержала максимума вблизи критической точки. Для низкочастотной компоненты зависимость ширины Q -полосы от P и T вблизи критической точки, насколько нам известно, в литературе отсутствует.

В.Г.Аракчеев, А.А.Валеев, В.М.Гордиенко, В.В.Киреев, В.Б.Морозов, А.Н.Оленин, В.Г.Тункин, Д.В.Яковлев. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы
В.Н.Баграташвили, В.К.Попов. Отделение перспективных лазерных технологий ИПЛИТ РАН, Россия, 142190 Троицк, Московская обл., ул. Пионерская, 2

Поступила в редакцию 6 мая 2003 г.

Метод КАРС-спектроскопии [15] для исследования СКС до сих пор практически не применялся. Однако его использование представляется привлекательным благодаря таким качествам, как чувствительность, пространственная и спектральная селективность, высокое спектральное разрешение.

В данной работе с помощью метода стационарной КАРС-спектроскопии в условиях изотермического изменения давления для нескольких значений температуры вблизи критической точки изучено изменение частоты и ширины Q -полосы низкочастотной компоненты $2\nu_2/\nu_1$ молекулы CO_2 и дана интерпретация полученных результатов на основе рассмотрения микроструктуры СКС.

2. Экспериментальная установка

Спектры регистрировались с помощью КАРС-спектрометра (рис.1), в котором в качестве задающего генератора использовался импульсный Nd:YAG-лазер с пассивной модуляцией добротности ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 20$ нс) и частотой повторения 1 Гц. Перестраиваемое по частоте излучение генерировалось лазером на красителе с призменным резонатором, накачиваемым импульсами второй гармоники задающего генератора. Бигармоническая накачка проводилась импульсами второй гармоники (ω_1) излучения задающего генератора и импульсами лазера на красителе (ω_2), разность частот которых настраивалась на частоту исследуемой Q -полосы Ω ($\Omega = \omega_1 - \omega_2$). В качестве зондирующих использовались импульсы второй гармоники (вырожденный вариант КАРС). Излучения на частотах ω_1 и ω_2 после сведения на диэлектрическом зеркале фокусировались коллинеарно линзой с фокусным расстоянием 17 см в кювету с CO_2 . Параметры импульсов для частоты ω_1 были следующими: $\lambda = 532$ нм, $\tau = 15$ нс, ширина спектра $\Delta\nu = 0.05$ см^{-1} , энергия в импульсе $E = 120$ мкДж, а для частоты $\omega_2 - \lambda = 571$ нм, $\tau = 12$ нс, $\Delta\nu = 15$ см^{-1} , $E = 200$ мкДж. Ширина спектра Q -полосы достигала в максимуме ~ 6 см^{-1} , максимальный частотный сдвиг составлял ~ 3 см^{-1} , т. е. спектр возбуждения перекрывал спектр исследуемой Q -полосы. Чтобы исключить возможные искажения из-за недостаточной ширины спектра лазера на красителе, центральная частота этого лазера при записи КАРС-спектров сканировалась в диапазоне ~ 20 см^{-1} . Сканирование осуществлялось с шагом 0.5 см^{-1} с усреднением по 10 лазерным импульсам на каждом шаге.

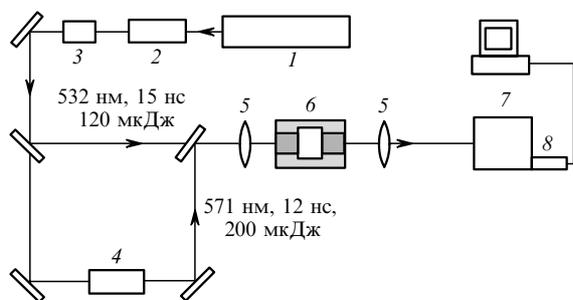


Рис.1. Схема КАРС-спектрометра:

1 - Nd:YAG-лазер; 2 - усилитель; 3 - преобразователь частоты во вторую гармонику; 4 - лазер на красителе; 5 - линзы (фокусное расстояние 17 см); 6 - кювета с CO_2 ; 7 - монохроматор; 8 - ПЗС-камера.

Кювета из нержавеющей стали имела внешний диаметр 50 мм и длину 50 мм. Диаметр рабочего объема кюветы с CO_2 составлял 16 мм, длина - 8 мм. Окна кюветы были выполнены из кварцевых подложек толщиной 10 мм. Газ CO_2 из баллона (чистота не хуже 99.99 %) поступал в пневмопресс, соединенный стальным капилляром и вентилем с кюветой. Пневмопрессом газ сжимался до требуемого давления. Давление P в кювете измерялось цифровым мембранным манометром, позволявшим фиксировать изменения P на 0.01 атм. Кювета помещалась на тепловом контакте внутри дюралевого нагревателя, заключенного в оболочку из пенопласта. Температура T кюветы устанавливалась блоком термостабилизации, в котором в качестве датчика использовался закрепленный рядом с кюветой генератор на основе термочувствительного кварцевого резонатора. Температура поддерживалась с точностью ± 0.003 $^\circ\text{C}$.

Сигнал на антистоксовой частоте заводился в двойной монохроматор МДР-6. Спектры на выходе монохроматора регистрировались ПЗС-камерой. Аппаратное спектральное разрешение 0.75 см^{-1} определялось путем регистрации спектра второй гармоники; оно учитывалось при нахождении истинных спектров Q -полосы. После каждого изменения температуры или давления перед началом следующего измерения система выдерживалась в течение 1 ч для установления в кювете термодинамического равновесия.

3. Результаты

КАРС-спектры Q -полосы компоненты 1285 см^{-1} фермиевского дублета $2\nu_2/\nu_1$ молекулы CO_2 измерялись в условиях изотермического изменения P от 48 до 120 атм для нескольких значений T в диапазоне $25 - 36$ $^\circ\text{C}$. На рис.2 приведены примеры спектров, полученных при $T = 31.02$ $^\circ\text{C}$. Спектры аппроксимировались по методу наименьших квадратов лоренцевскими контурами для определения центральной частоты $\Omega/2\pi\text{c}$ и ширины на полувысоте $\Delta\Omega/2\pi\text{c}$. Зависимости $\Omega/2\pi\text{c}$ и $\Delta\Omega/2\pi\text{c}$ от P при различных T показаны на рис.3. При $T < T_c$ параметр $\Omega/2\pi\text{c}$ испытывает скачок, соответствующий переходу от газообразной фазы к жидкой. При переходе от докритической области к закритической ($T > T_c$) зависимость $\Omega/2\pi\text{c}$ от P становится более плавной, но общий сдвиг $\Omega/2\pi\text{c}$ в исследуемом диапазоне давлений практически остается прежним. Значения P , соответствующие наиболее резкому изменению в зависимости $\Omega/2\pi\text{c}$ от P , увеличиваются с ростом T .

При $T = 25.6$ $^\circ\text{C}$ параметр $\Delta\Omega/2\pi\text{c}$ увеличивается с ростом P , достигая значения, соответствующего переходу в жидкую фазу. При дальнейшем увеличении P вплоть до 120 атм значение $\Delta\Omega/2\pi\text{c}$ остается почти неизменным. С приближением T к T_c в зависимости $\Delta\Omega/2\pi\text{c}$ от P появляется максимум, положение которого постепенно смещается в сторону больших давлений. После прохождения максимума параметр $\Delta\Omega/2\pi\text{c}$ спадает до уровня, примерно соответствующего его значению для жидкой фазы. Превышение $\Delta\Omega/2\pi\text{c}$ в максимуме над его значением в жидкой фазе составляет 40% - 50%, и оно примерно одинаково для T в диапазоне $31 - 36$ $^\circ\text{C}$. Положения максимумов $\Delta\Omega/2\pi\text{c}$ на $P - T$ -плоскости представлены на рис.4, там же показана критическая изохора для углекислого газа, взятая из работы [16].

В условиях интенсивного лазерного воздействия на

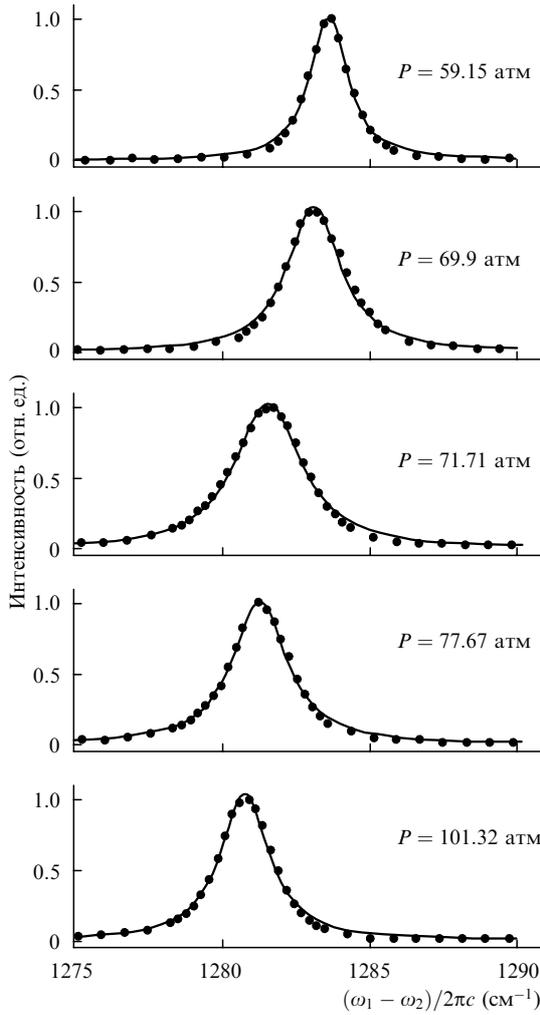


Рис.2. КАРС-спектры Q -полосы спектральной компоненты 1285 см^{-1} молекулы CO_2 при различных давлениях для температуры $T = 31.02^\circ\text{C}$ (точки – экспериментальные результаты, линии – аппроксимация лоренцевскими контурами).

срду возможны искажения регистрируемых спектров. Во-первых, действие бигармонической накачки может привести к движению населенности на нижнем n_1 и верхнем n_2 уровнях и, следовательно, к соответствующему уширению линии. Нормированная разность населенности $n = (n_1 - n_2)/(n_1 + n_2)$ в условиях стационарной накачки определяется выражением $n = [1 + I_1 I_2 I_0^{-2} F(\omega_1 - \omega_2)]^{-1}$ [15], где I_1, I_2 – интенсивности импульсов бигармонической накачки; I_0 – интенсивность насыщения, которая в конденсированных средах составляет порядка 10^8 Вт/см^2 ; $F(\omega_1 - \omega_2)$ – форм-фактор, описывающий форму линии. Для установления наличия или отсутствия эффекта насыщения были проведены измерения спектров вблизи критической точки при двух уровнях энергии накачки: «низком» ($E_{\omega_1} = 100 \text{ мкДж}, E_{\omega_2} = 150 \text{ мкДж}$) и «высоком» ($E_{\omega_1} = 200 \text{ мкДж}, E_{\omega_2} = 300 \text{ мкДж}$). Интенсивность бигармонического возбуждения $(I_1 I_2)^{1/2}$ составляла в кювете $\sim 10^8$ и $\sim 2 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$ соответственно. При более высоких интенсивностях возникал пробой окон кюветы. Изменение параметра $(I_1 I_2)^{1/2}$ в два раза не приводило к сколько-нибудь заметному уширению спектра, из чего можно сделать вывод, что в нашем случае эффект насыщения не проявлялся.

Во-вторых, локальный нагрев в фокальной области может привести к возникновению тепловой линзы и не-

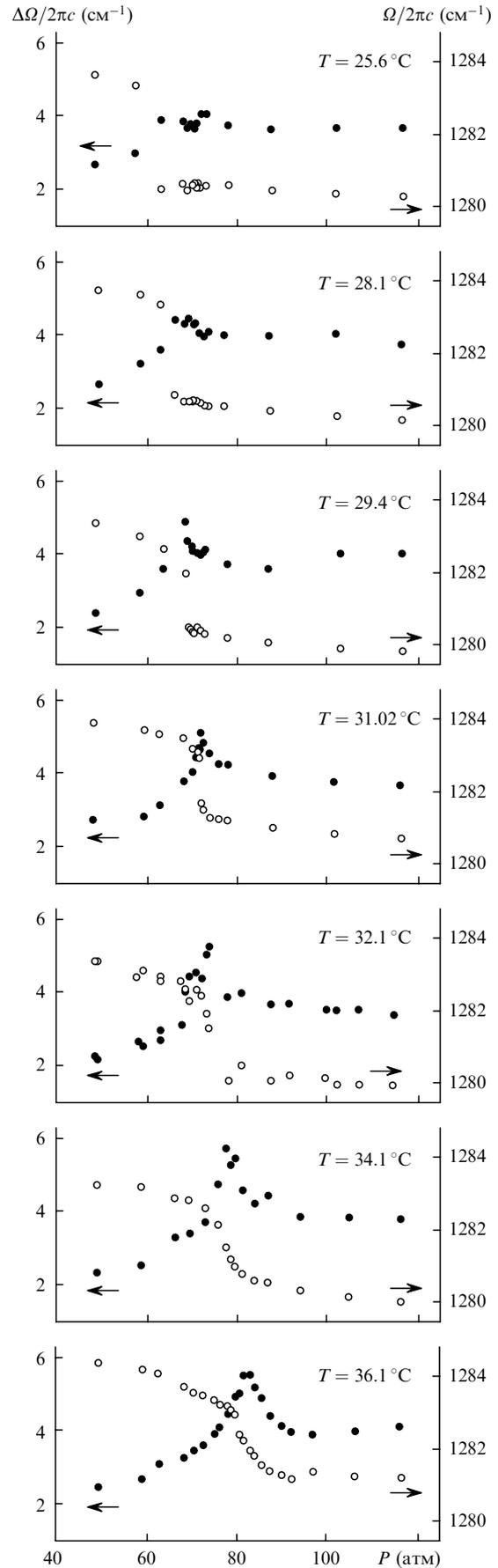


Рис.3. Зависимости ширины $\Delta\Omega/2\pi c$ (●) и центральной частоты $\Omega/2\pi c$ (○) Q -полосы спектральной компоненты 1285 см^{-1} молекулы CO_2 от давления P для различных температур T вблизи $T_c = 31.03^\circ\text{C}$.

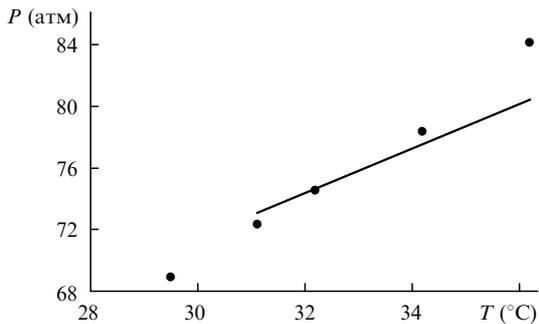


Рис. 4. Положение максимумов ширины Q -полосы спектральной компоненты 1285 см^{-1} молекулы CO_2 на $P - T$ -плоскости (точки) и критическая изохора для углекислого газа, взятая из работы [16] (сплошная линия).

совпадению положения фокуса регистрируемого излучения с плоскостью ПЗС-детектора и, следовательно, к соответствующему искажению спектра. Локальный нагрев может происходить как вследствие нерезонансного поглощения излучения накачки, так и из-за движения населенности в поле бигармонической накачки.

В [17] приводится оценка, в соответствии с которой нагрев слабо поглощающих сред излучением вблизи критической точки не превышает $\sim 1\text{ мК}$ на каждый милливатт мощности лазерного пучка. Средняя мощность импульсов накачки в нашем случае составляет $\sim 0.2\text{ мВт}$. Однако определенное повышение температуры среды происходит за время действия лазерных импульсов. Движение населенности в поле бигармонической накачки, как показывают приведенные выше оценки, действительно может иметь место, но реальный вклад как движения населенности, так и нерезонансного поглощения излучения накачки в тепловую линзу трудно оценить. Для экспериментальной проверки влияния возможной тепловой линзы при $T = 31.1\text{ °C}$ и $P = 73.0\text{ атм}$ регистрировался спектр второй гармоники. При переходе от «низкого» уровня бигармонической накачки к «высокому» изменению регистрируемого спектра второй гармоники не происходило.

4. Обсуждение

КАРС-спектры Q -полосы компоненты 1285 см^{-1} фермиевского дублета $2\nu_2/\nu_1$ молекулы CO_2 в зависимости от P (Рис. 3) демонстрируют качественно различное поведение при температурах выше и ниже T_c . В докритической области ($T < T_c$) переход CO_2 из газовой в жидкую фазу вызывает скачкообразный длинноволновый сдвиг (на $\sim 3.5\text{ см}^{-1}$) частоты Q -полосы, вызванный скачкообразным увеличением плотности. При этом как в плотном газе, так и в жидкости Q -полоса однородно уширена, и форма линии хорошо описывается лоренцевским контуром. Такое поведение вполне предсказуемо и наблюдалось ранее для Q -полос высокочастотной компоненты 1388 см^{-1} фермиевского дублета $2\nu_2/\nu_1$ молекулы CO_2 [12] и молекулы N_2 [9].

При $T > T_c$ с ростом давления происходит плавный (а не скачкообразный, как при $T < T_c$) длинноволновый сдвиг частоты Q -полосы, что соответствует плавному росту средней плотности CO_2 (переходу из газоподобного состояния в «жидкоподобное»). Что же касается ширины линии, то ее необычное поведение может быть объяснено изменением микроструктуры среды вблизи и

за критической точкой (см. также [12]). Вблизи критической точки имеет место существенное возрастание флуктуаций плотности [4, 5]. По существу, вблизи критической точки среда из гомогенной превращается в гетерогенную, содержащую как свободные молекулы, так и кластеры различного размера с разными частотами Q -полосы. Возникающее вследствие этого неоднородное уширение приводит к увеличению ширины Q -полосы. При дальнейшем росте давления (средней плотности) растет средний размер кластеров, уменьшается свободный объем и среда постепенно становится практически гомогенной (жидкоподобной) с малым свободным объемом и малой амплитудой флуктуаций плотности. С гомогенизацией среды связано наблюдаемое при этом уменьшение ширины Q -полосы.

Можно следующим образом оценить максимальную ширину Q -полосы $(\Delta\Omega/2\pi c)_{\max}$ при $T > T_c$:

$$(\Delta\Omega/2\pi c)_{\max} = [(\Omega/2\pi c)_{\text{gas}} - (\Omega/2\pi c)_{\text{liq}}] + \frac{[(\Delta\Omega/2\pi c)_{\text{gas}} + (\Delta\Omega/2\pi c)_{\text{liq}}]}{2},$$

где индексы «gas» и «liq» обозначают газовую и жидкую фазы. Подставляя сюда значения ширин и положений Q -полосы для газовой и жидкой фаз (рис. 3, $T = 25.6\text{ °C}$), получаем $(\Delta\Omega/2\pi c)_{\max} = 6.2\text{ см}^{-1}$, что близко к максимальной ширине Q -полосы при $T = 34.1\text{ °C}$, $P = 78\text{ атм}$, составляющей 5.8 см^{-1} .

В окрестности критической точки, если исходить из представленных выше соображений, Q -полоса должна быть асимметричной, более затянутой с длинноволновой стороны. Приведенные на рис. 2 спектры и их аппроксимация лоренцевскими контурами демонстрируют некоторую асимметрию вблизи критической точки при $P = 71.71\text{ атм}$. К сожалению, в данном случае однородная и неоднородная ширина линии сравнимы по величине, что сильно осложняет количественный анализ, однако качественно поведение спектральной линии при переходе из газовой фазы в жидкоподобное состояние хорошо укладывается в модель кластерной микроструктуры среды.

Положение максимумов $\Delta\Omega/2\pi c$ на $P - T$ -плоскости (рис. 4) при $T \geq T_c$ близко к критической изохоре и соответствует смещению области экстремумов флуктуаций плотности в сторону более высоких P . Из наших результатов следует также, что при увеличении T ширина области экстремумов увеличивается (см. рис. 3). Вывод о том, что область возрастания флуктуаций плотности проходит вблизи критической изохоры, был сделан также в работе [18] по результатам измерения рассеяния рентгеновского излучения в сверхкритическом CO_2 .

Проанализируем факторы, которые осложняют измерения КАРС-спектров в непосредственной близости к критической точке. Мы уже обсуждали тепловые эффекты, которые могут осложнять подобные измерения. Отдельную проблему представляет собой определение достаточно точных значений критических параметров (T_c и P_c), которые зависят от примесей в CO_2 (зачастую плохо контролируемых). Здесь требуется независимый контроль критических параметров среды, например акустическим методом [19].

Определенную роль может играть и так называемый гравитационный эффект, заключающийся в том, что из-за сильно возрастающей в критической точке изотер-

мической сжимаемости образуется заметный градиент плотности [20, 21]. При этом, уже в самой кювете длиной 8 мм, луч отклоняется на ~ 1 мм и проходит через области с плотностью, отличающейся от ρ_c на несколько процентов [21]. При проведении экспериментов вблизи критической точки такого смещения вполне достаточно, чтобы произошло нежелательное усреднение регистрируемых эффектов. Устранить это усреднение можно, сократив длину кюветы или применив неколлинеарную схему КАРС. Неколлинеарная схема позволит также увеличить величину антистоксова сигнала, т. к. с ее помощью реализуется синхронная генерация антистоксова излучения [15]. Дополнительное увеличение сигнала, а значит, и подавление нежелательных тепловых эффектов за счет уменьшения интенсивности лазерных импульсов может быть получено при замене широкополосного лазера на красителе на узкополосный, сканируемый по частоте в соответствующих пределах.

5. Заключение

Таким образом, методом КАРС-спектроскопии было зарегистрировано возрастание ширины Q -полосы низкочастотной компоненты 1285 см^{-1} фермиевского дублета $2\nu_2/\nu_1$ молекулы CO_2 в окрестности критической точки. Возрастание составляет 40 % – 50 % по сравнению с шириной линии в жидкой фазе и вызвано неоднородным уширением, связанным с наличием кластеров различного размера с разными частотами спектральной линии. Установлено, что линия максимумов ширины Q -полосы, являясь также областью повышенных флуктуаций плотности, проходит вблизи критической изохоры.

Реализация более высокого спектрального и пространственного разрешения метода КАРС-спектроскопии

в исследованиях СКС представляется особенно привлекательной для изучения микроструктуры СКС в самой ближайшей окрестности критической точки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-02-17320) и Фонда поддержки ведущих научных школ России.

1. Darr J.A., Poliakoff M. *Chem. Rev.*, **99**, 495 (1999).
2. Поляков М., Баграташвили В.Н. *Российский химический журнал*, **XLIII** (2), 93 (1999).
3. Poliakoff M., Fitzpatrick J.M., Farren T.R., Anastas P.T. *Science*, **297**, 807 (2002); DeSimone J.M. *Science*, **297**, 799 (2002).
4. Анисимов М.А. *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (М.: Наука, 1987).
5. Turker S.C. *Chem. Rev.*, **99**, 391 (1999).
6. Barlow S.J., George M.W., Poliakoff M. In: *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (Chichester: Wiley, 2002).
7. Chesnoy J. *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 267 (1986).
8. Staniaszek P., Clouter M.J., Kiefte H. *Can. J. Phys.*, **66**, 358 (1988).
9. Musso M., Matthai F., Keutel D., Oehme K.-L. *J. Chem. Phys.*, **116**, 8015 (2002).
10. Garrabos Y., Tufeu R., Le Neindre B., Zalczer G., Beysens D. *J. Chem. Phys.*, **72**, 4637 (1980).
11. Deacon C.G., Clouter M.J., Kiefte H. *J. Chem. Phys.*, **83**, 446 (1985).
12. Nakayama H., Saitow K., Sakashira M., Ishii K., Nishikawa K. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 323 (2000).
13. Howdle S.M., Bagratashvili V.N. *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 215 (1993).
14. Andrews T. *Proc. Roy. Soc. London.*, **24**, 455 (1875).
15. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света* (М.: Наука, 1981).
16. Каганер М.Г. *Журнал физической химии*, **32**, 332 (1958).
17. Иванов Д.Ю. *Критическое поведение неидеализированных систем* (М.: Физматлит, 2003).
18. Nishikawa K., Morita T. *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 238 (2000).
19. Popov V.K., Banister J.A., Bagratashvili V.N., Howdle S.M., Poliakoff M. *J. Supercrit. Fluids*, **7**, 69 (1994).
20. Wilcox L.W., Balzarini D. *J. Chem. Phys.*, **48**, 753 (1968).
21. Sengers J.V., Van Leeuwen J.M.J. *Physica A*, **116**, 345 (1982).