

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. Y. Zuev, V. P. Lopasov, L. N. Sinitsa,
A. M. Solodov, High-resolution Q -branch spectrum of
 C_2H_2 at 9366 cm^{-1} and 9407 cm^{-1} , *Dokl. Akad. Nauk*
SSSR, 1981, Volume 256, Number 5, 1109–1111

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you
have read and agreed to these terms of use

<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.175

March 18, 2025, 04:54:52



Член-корреспондент АН СССР В.Е. ЗУЕВ,
В.П. ЛОПАСОВ, Л.Н. СИНИЦА, А.М. СОЛОДОВ

СПЕКТР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ Q -ВЕТВЕЙ ПОЛОС 9366 И 9407 см^{-1} C_2H_2

Спектр поглощения ацетилена в области излучения неодимового лазера 9240 – 9520 см^{-1} был получен ранее ⁽¹⁾ на широкополосном внутрирезонаторном лазерном спектрометре с разрешением 0,08 см^{-1} и пороговой чувствительностью к поглощению 10^{-7} см^{-1} . Высокая чувствительность спектрометра позволила зарегистрировать большое количество новых линий колебательно-вращательных полос 21001¹ (с центром $\nu_0 = 9366$ см^{-1}) и 12003¹ ($\nu_0 = 9407$ см^{-1}), а также провести идентификацию линий и колебательных переходов. Из-за малого расстояния $\sim 0,05$ см^{-1} между линиями на спектрометре не удалось разрешить структуру Q -ветвей полос со значениями вращательного квантового числа $J < 7$.

В настоящей работе исследования Q -ветвей выполнены на внутрирезонаторном лазерном спектрометре высокого разрешения, собранном на основе лазера на стекле с неодимом с узкой ($\sim 6 \cdot 10^{-5}$ см^{-1}) и непрерывно перестраиваемой в процессе генерации линией излучения.

Спектральное разрешение спектрометра определяется шириной линии излучения используемого лазера, а пороговая чувствительность к поглощению составляет $3 \cdot 10^{-6}$ см^{-1} , что соответствует использованию 300-метрового поглощающего слоя в классической спектроскопии.

Высокая разрешающая способность спектрометра позволила разрешить структуру Q -ветвей обеих полос ацетилена. На рис. 1а приведен участок спектра C_2H_2 ($P = 1$ кПа) в области 9364,6 – 9366,6 см^{-1} , зарегистрированный с высоким разрешением. Для сравнения на рис. 1б приведен спектр Q -ветви этой полосы, зарегистрированный в работе ⁽¹⁾. Положения центров линий Q -ветви полосы 9366 см^{-1} измерены интерферометрически с точностью 0,005 см^{-1} относительно линии водяного пара 9366,6107 см^{-1} , центр которой определен в работе ⁽³⁾. Положения центров линий Q -ветви полосы 9407 см^{-1} измерены с такой же точностью относительно линии 9407,2630 см^{-1} перехода 1073 \leftarrow 954 полосы 111 \leftarrow 000 водяного пара (значения положения центра этой линии водяного пара рассчитано из значений энергии вращательных уровней верхнего 111 ⁽³⁾ и нижнего 000 ⁽⁴⁾ колебательных состоя-

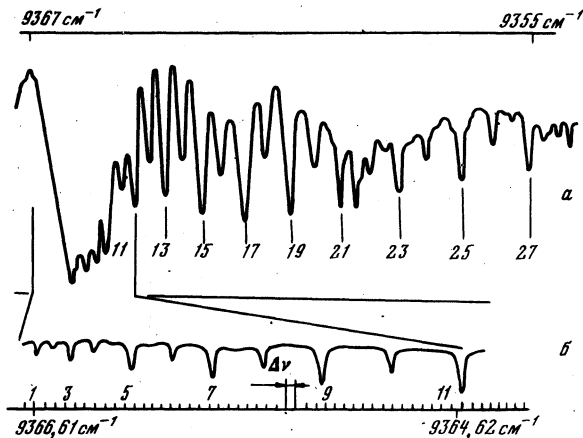


Рис. 1. Q -Ветвь полосы 21001¹ C_2H_2 , зарегистрированная в настоящей работе ($\Delta\nu = 0,0437$ см^{-1} – область дисперсии измерительного интерферометра) (а) и в работе ⁽¹⁾ (б)

Таблица 1

Положения центров линий Q -ветвей полос C_2H_2 в области излучения неодимового лазера (cm^{-1})

J	21 001 ¹	12 003 ¹	J	21 001 ¹	12 003 ¹
1	9366,589 (3)	9407,709 (1)	12	9364,331 (6)	9406,592 (6)
2	9366,529 (4)	9407,682 (2)	13	9363,945 (0)	9406,385 (5)
3	9366,439 (2)	9407,637 (0)	14	9363,534 (2)	9406,178 (1)
4	9366,319 (1)	9407,577 (4)	15	9363,091 (0)	9405,947 (1)
5	9366,172 (1)	9407,510 (1)	16	9362,624 (3)	9405,690 (7)
6	9365,995 (2)	9407,424 (1)	17	9362,123 (2)	9405,430 (0)
7	9365,791 (0)	9407,323 (0)	18	9361,596 (3)	9405,148 (6)
8	9365,563 (6)	9407,209 (2)	19	9361,034 (0)	9404,840 (5)
9	9365,291 (2)	9407,075 (0)	20	9360,450 (4)	
10	9364,999 (0)	9406,928 (1)	21	9359,825 (3)	9404,156 (3)
11	9364,675 (2)	9406,765 (1)	22	9359,179 (1)	

Примечание. В скобках приведены отклонения в последнем знаке измеренных значений положений центров линий от рассчитанных с помощью полученных постоянных.

Таблица 2

Молекулярные постоянные C_2H_2 (cm^{-1})

Параметр	21 001 ¹ ← 00 000	12 003 ¹ ← 00 000
$\nu_0 - B'_d l'^2 + B'' l''^2$	9366,614 ± 0,003	9407,722 ± 0,004
$(B'_d - B'') \cdot 10^3$	-14,65 ± 0,03	-7,06 ± 0,05
$(D'_d - D'') \cdot 10^8$	+ 7 ± 6	141 ± 40

ний). Проведенные измерения подтверждают идентификацию линии Q -ветвей, данную на основе анализа неполностью разрешенных Q -ветвей в работе (1). Положения центров линий $Q(1) - Q(21)$ полос приведены в табл. 1.

Q -ветви полос 21 001¹ и 12 003¹ ацетилена определяется переходами на d -подуровни верхних Π -состояний молекулы. В этом случае выражение для положений центров линий имеет следующий вид:

$$Q(J) = \nu_0 - B'_d l'^2 + B'' l''^2 + (B'_d - B'')J(J+1) - (D'_d - D'')J^2(J+1)^2,$$

где ν_0 — центр полосы, J — вращательное квантовое число, B'' , D'' и B'_d , D'_d — вращательные постоянные нижнего и верхнего состояний перехода соответственно, l — квантовое число, характеризующее колебательный угловой момент молекулы.

Вычисленные методом наименьших квадратов значения вращательных постоянных и центров полос 21001¹ и 12003¹ при 95-процентном доверительном интервале приведены в табл. 2.

Полученные результаты показывают высокую эффективность применения для спектроскопии высоких колебательных состояний комбинации двух высокочувствительных внутривибрационных лазерных спектрометров среднего и высокого разрешений. Такая комбинация позволяет получить полностью разрешенный спектр молекулы в широкой спектральной области и определить молекулярные постоянные.

ЛИТЕРАТУРА

¹Л.Н. Сеница, Оптика и спектроскопия, т. 44, в. 6, 1099 (1978). ²В.П. Лопасов, А.М. Солодов, IV Всесоюз. симп. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, тез. докл., Томск, 1978, стр. 263. ³J.M. Flaud, C. Camy-Peyret et al., J. Molec. Spectrosc., v. 75, № 3, 339 (1979). ⁴J.M. Flaud, C. Camy-Peyret, Molec. Phys., v. 26, № 4, 811 (1973).

УДК 533.21.001

ФИЗИКА

А.М. СЕМЕНОВ

К ТЕОРИИ ГРУППОВЫХ РАЗЛОЖЕНИЙ ДЛЯ СМЕСЕЙ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

(Представлено академиком В.А. Кириллиным 12 VI 1980)

Термодинамические функции реальных газов и газовых смесей обычно вычисляют, используя вириальные разложения (по степеням плотности газа). Соответствующие соотношения хорошо известны (^{1, 2}). В то же время для расчетов термодинамических свойств неидеальных химически реагирующих газов в рамках метода исходных атомов вириальные разложения оказываются непригодными, а эффективными являются групповые разложения (по степеням активностей) (³⁻⁵). В литературе приводятся групповые разложения давления и плотностей компонентов смеси реальных газов (⁶). В наших работах (⁷⁻⁹), посвященных расчетам термодинамических свойств неидеальных реагирующих газов методом исходных атомов, мы вычисляли и другие термодинамические функции — энтальпию, энтропию, теплоемкость, скорость звука. Вывод формул для расчета этих величин с использованием групповых разложений нетривиален и в данной работе мы сочли полезным его продемонстрировать.

Используя обозначения работы (¹⁰), запишем групповое разложение термодинамического потенциала ν -компонентной смеси газов в большом каноническом ансамбле:

$$(1) \quad \Omega = -kT \ln Z = -VkT \sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_\nu > 0} \tilde{b}_{j_1, \dots, j_\nu}(T) \prod_{\beta=1}^{\nu} \zeta_{\beta}^{j_{\beta}}$$

где ζ_{α} — активность α -го компонента, выражающаяся через химический потенциал частицы α -го сорта μ_{α} ,

$$(2) \quad \zeta_{\alpha} = \varphi_{\alpha}(T) \exp(\mu_{\alpha}/kT), \quad \varphi_{\alpha} = Z_{\alpha}(T, V)/V$$

(Z_{α} — статистическая сумма одной частицы сорта α), а $\tilde{b}_{j_1, \dots, j_\nu}$ — определенный обычным образом групповой интеграл (⁶), который учитывает взаимодействие j_1 частиц 1-го сорта и т.д., j_ν частиц ν -го сорта и связан с введенными нами в (¹⁰) "симметричными" групповыми интегралами b_{j_1, \dots, j_ν} соотношением

$$\tilde{b}_{j_1, \dots, j_\nu} = \left[\left(\prod_{\alpha=1}^{\nu} j_{\alpha}! \right) \right] b_{j_1, \dots, j_\nu}$$

При этом $\tilde{b}_{0, \dots, 0} = 0$, $\tilde{b}_{1, 0, \dots, 0} = \dots = \tilde{b}_{0, \dots, 0, 1} = 1$.