

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Е. Зуев, В. П. Лопасов, Л. Н. Сеница, А. М. Солодов, Спектр высокого разрешения  $Q$ -ветвей полос 9366 и 9407  $\text{cm}^{-1}$   $\text{C}_2\text{H}_2$ , *Докл. АН СССР*, 1981, том 256, номер 5, 1109–1111

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

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

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.90

12 февраля 2025 г., 00:13:13



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 $\text{см}^{-1}$ $\text{C}_2\text{H}_2$

Спектр поглощения ацетилена в области излучения неодимового лазера 9240 – 9520  $\text{см}^{-1}$  был получен ранее <sup>(1)</sup> на широкополосном внутрирезонаторном лазерном спектрометре с разрешением 0,08  $\text{см}^{-1}$  и пороговой чувствительностью к поглощению  $10^{-7}$   $\text{см}^{-1}$ . Высокая чувствительность спектрометра позволила зарегистрировать большое количество новых линий колебательно-вращательных полос 21001<sup>1</sup> (с центром  $\nu_0 = 9366$   $\text{см}^{-1}$ ) и 12003<sup>1</sup> ( $\nu_0 = 9407$   $\text{см}^{-1}$ ), а также провести идентификацию линий и колебательных переходов. Из-за малого расстояния  $\sim 0,05$   $\text{см}^{-1}$  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 ( $\sim 6 \cdot 10^{-5}$   $\text{см}^{-1}$ ) и непрерывно перестраиваемой в процессе генерации линией излучения.

Спектральное разрешение спектрометра определяется шириной линии излучения используемого лазера, а пороговая чувствительность к поглощению составляет  $3 \cdot 10^{-6}$   $\text{см}^{-1}$ , 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  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $P = 1$  кПа) в области 9364,6 – 9366,6  $\text{см}^{-1}$ , зарегистрированный с высоким разрешением. Для сравнения на рис. 1б приведен спектр  $Q$ -ветви этой полосы, зарегистрированный в работе <sup>(1)</sup>. Положения центров линий  $Q$ -ветви полосы 9366  $\text{см}^{-1}$  измерены интерферометрически с точностью 0,005  $\text{см}^{-1}$  относительно линии водяного пара 9366,6107  $\text{см}^{-1}$ , центр которой определен в работе <sup>(3)</sup>. Положения центров линий  $Q$ -ветви полосы 9407  $\text{см}^{-1}$  измерены с такой же точностью относительно линии 9407,2630  $\text{см}^{-1}$  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 <sup>(3)</sup> и нижнего 000 <sup>(4)</sup> колебательных состоя-

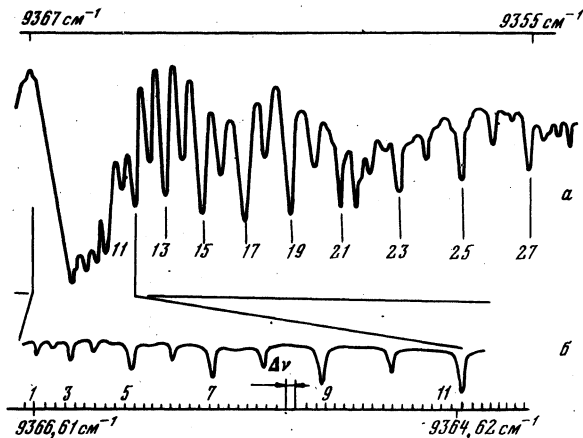


Рис. 1.  $Q$ -Ветвь полосы 21001<sup>1</sup>  $\text{C}_2\text{H}_2$ , зарегистрированная в настоящей работе ( $\Delta\nu = 0,0437$   $\text{см}^{-1}$  – область дисперсии измерительного интерферометра) (а) и в работе <sup>(1)</sup> (б)

Таблица 1

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

$J$	21 001 <sup>1</sup>	12 003 <sup>1</sup>	$J$	21 001 <sup>1</sup>	12 003 <sup>1</sup>
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 <sup>1</sup> ← 00 000	12 003 <sup>1</sup> ← 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 21 001<sup>1</sup> и 12 003<sup>1</sup> ацетилена определяется переходами на  $d$ -подуровни верхних  $\Pi$ -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  $\nu_0$  — 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 21001<sup>1</sup> и 12003<sup>1</sup> 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

<sup>1</sup>Л.Н. Сеница, Оптика и спектроскопия, т. 44, в. 6, 1099 (1978). <sup>2</sup>В.П. Лопасов, А.М. Солодов, IV Всесоюз. симп. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, тез. докл., Томск, 1978, стр. 263. <sup>3</sup>J.M. Flaud, C. Camy-Peyret et al., J. Molec. Spectrosc., v. 75, № 3, 339 (1979). <sup>4</sup>J.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 (<sup>1, 2</sup>). 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) (<sup>3-5</sup>). В литературе приводятся групповые разложения давления и плотностей компонентов смеси реальных газов (<sup>6</sup>). В наших работах (<sup>7-9</sup>), 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 (<sup>10</sup>), запишем групповое разложение термодинамического потенциала  $\nu$ -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  $\zeta_{\alpha}$  — активность  $\alpha$ -го компонента, выражающаяся через химический потенциал частицы  $\alpha$ -го сорта  $\mu_{\alpha}$ ,

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

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

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

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