

СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ C_2H_2 В ОБЛАСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ
НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА

Л. Н. Синица

На внутрирезонаторном лазерном спектрометре на стекле с неодимом с разрешением 0.08 см^{-1} и чувствительностью 10^{-7} см^{-1} проведены измерения спектра поглощения ацетилена в области $9240\text{--}9520 \text{ см}^{-1}$. Зарегистрировано большое количество наблюдаемых ранее линий поглощения C_2H_2 , принадлежащих полосам с центрами 9639 , 9602 и 9366 см^{-1} , обнаружена новая перпендикулярная полоса с центром 9407 см^{-1} . Полоса с центром 9366 см^{-1} определяется переходом $21000^1 \leftarrow 00000$, а полоса с центром 9407 см^{-1} — переходом $12003^1 \leftarrow 00000$. Проведен анализ вращательной структуры полос и определены вращательные постоянные верхних колебательных состояний 21001^1 и 12003^1 .

Исследование высоковозбужденных колебательных состояний ацетилена из-за их высокой плотности представляет интерес для изучения внутримолекулярных взаимодействий: исследования удвоения, случайных резонансов, получения колебательных и вращательных постоянных.

Спектр поглощения C_2H_2 в области 1 мкм был впервые измерен в работах [1, 2], где была зарегистрирована вращательная структура полос с центрами 9602 , 9639 и 9151 см^{-1} . В работе [3] этот участок спектра был прописан вновь и получены уточненные значения положений линий полос с центрами 9602 и 9639 см^{-1} с вращательными квантовыми числами $J=1\text{--}20$, $1\text{--}33$ соответственно. Несмотря на использование длинных кювет, линии поглощения ацетилена в области излучения неодимового лазера $9240\text{--}9520 \text{ см}^{-1}$ зарегистрировать не удалось из-за слабых интенсивностей колебательно-вращательных полос $S_V=10^{-5} \text{ см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$. Лишь в работе [4] сообщается о регистрации неразрешенной Q -ветви полосы с центром 9366 см^{-1} . Развитый в последнее время метод внутрирезонаторной спектроскопии, обладающий высокой чувствительностью, позволил зарегистрировать линии $R(0)\text{--}R(20)$ этой полосы на неодимовом спектрометре с плоским резонатором, однако детальный анализ полосы провести не удалось из-за узкой спектральной области спектрометра $\sim 80 \text{ см}^{-1}$ [5].

В настоящей работе проводится исследование спектра поглощения ацетилена на высокочувствительном внутрирезонаторном неодимовом лазерном спектрометре, работающем в области $9240\text{--}9520 \text{ см}^{-1}$. Увеличение спектрального диапазона внутрирезонаторного спектрометра достигнуто изменением дисперсионного резонатора (описание спектрометра подробно изложено в работе [6]). Спектрометр обладает чувствительностью к коэффициентам поглощения 10^{-7} см^{-1} и разрешением 0.08 см^{-1} . Измерение волновых чисел производится относительно линий водяного пара атласа солнечного спектра [7] с точностью лучше 0.08 см^{-1} . В качестве исследуемого газа использовался промышленный ацетилен при давлении 100 тор .

В исследуемой области на спектрометре зарегистрировано большое количество слабых линий поглощения C_2H_2 , которые приведены на рис. 1. Спектральное разрешение спектрометра позволило разрешить линии Q -ветви полосы 9366 см^{-1} с $J > 7$ (рис. 2). Широкая спектральная область

спектрометра дала возможность зарегистрировать линии $R(0) - R(31)$, $P(2) - P(31)$, $Q(7) - Q(29)$ этой полосы. Кроме того, впервые зарегистрирована слабая перпендикулярная полоса с центром 9407 см^{-1} . Положения линий обеих полос приведены в табл. 1. В высокочастотной области $\nu > 9450 \text{ см}^{-1}$ зарегистрировано большое количество линий поглощения C_2H_2 , не имеющих четко выраженной структуры, которые, по-видимому, принадлежат полосам с центрами 9602 и 9639 см^{-1} с $J > 40$.

Таблица 1

Положения линий зарегистрированных полос (см^{-1})

$\nu_0 = 9366 \text{ см}^{-1}$				$\nu_0 = 9407 \text{ см}^{-1}$		
J	$P(J)$	$R(J)$	$Q(J)$	$P(J)$	$R(J)$	$Q(J)$
0		9368.88			9410.11	
1		9371.16			12.34	
2	9361.87	9373.40		9402.96	14.59	
3	9359.40	75.60		9400.54	16.78	
4	56.92	77.72		9398.08	18.95	
5	54.42	79.84		95.60	21.10	
6	51.87	81.93		93.06	23.21	
7	49.29	83.96	9365.80	90.51	25.29	9407.33
8	46.66	85.94	65.52	87.94	27.33	07.21
9	43.98	87.94	65.24	85.38	29.30	7.09
10	41.31	89.85	64.94	82.66	31.26	6.95
11	38.53	91.74	64.62	79.95	33.20	6.79
12	35.73	93.54	64.27	77.18	35.08	6.62
13	32.89	95.39	63.90	74.40	36.92	6.42
14	30.04	97.14	63.49	71.58	38.72	6.19
15	27.14	9898.85	63.05	68.74	40.51	5.95
16	24.22	9400.54	62.59			5.70
17	21.22	02.19	62.08			5.43
18	18.19	03.77	61.55			5.13
19	15.14	05.31	60.99			4.86
20	12.04	06.81	60.40			4.51
21	08.90	08.27	59.77			4.16
22	05.73	09.75	59.11			3.79
23	9302.50	11.18	58.44			9403.39
24	9299.29	9412.55	9357.73			
25	9296.00	13.87	56.98			
26	92.67	15.14	56.21			
27	89.32	16.41	55.41			
28	85.91	17.58	54.58			
29	82.49	18.76	53.73			
30	79.05	19.91				
31	75.51	20.99				

Анализ вращательной структуры полос. Верхние состояния переходов 9366 и 9407 см^{-1} являются состояниями II-типа, в которых проявляется l -удвоение, выражающееся в расщеплении вращательных уровней энергии на Π_+ - и Π_- -уровни, причем вследствие правил отбора Q -ветвь образуется за счет переходов на Π_+ -уровни верхнего колебательного состояния, в то время как P - и R -ветви — за счет переходов на Π_- -уровни [8], поэтому значения вращательных постоянных B'_+ , D'_+ , полученных из Q -ветви, отличаются от постоянных B'_- , D'_- , полученных из P - и R -ветвей.

В этом случае положения линий описываются следующими формулами:

$$\left. \begin{aligned}
 P(J) &= \nu_0 + B'_-(J-1)J - B''J(J+1) - D'_-(J-1)J + D''J^2(J+1)^2, \\
 R(J) &= \nu_0 + B'_+(J+1)(J+2) - B''J(J+1) - D'_-(J+1)^2(J+2)^2 + \\
 &\quad + D''J^2(J+1)^2, \\
 Q(J) &= \nu_0 + (B'_+ - B'')J(J+1) - (D'_+ + D'')J^2(J+1)^2,
 \end{aligned} \right\} (1)$$

где одним и двумя штрихами обозначены верхние и нижние состояния переходов соответственно, ν_0 — центр полосы.

Вращательные постоянные P -, R -ветвей полос, зарегистрированных на спектрометре, получены с использованием метода комбинационных

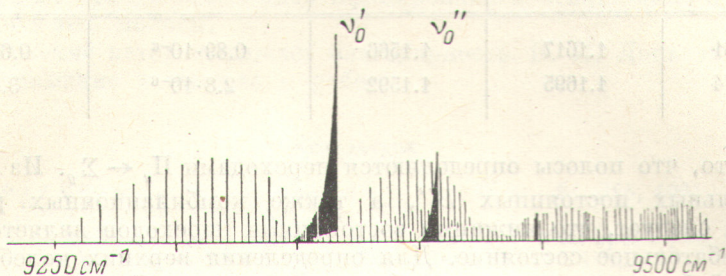


Рис. 1. Спектр C_2H_2 в области 9240—9520 cm^{-1} .

ν_0' — 9366.61 cm^{-1} , ν_0'' — 9407.74 cm^{-1} .

разностей [8]; комбинационные разности для нижнего $\Delta_2 F''(J)$ и верхнего $\Delta_2 F'(J)$ состояний имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \Delta_2 F''(J) &= R(J-1) - P(J+1) = (4B'' - 6D'') \left(J + \frac{1}{2} \right) - 8D'' \left(J + \frac{1}{2} \right)^3, \\ \Delta_2 F'(J) &= R(J) - P(J) = (4B' - 6D') \left(J + \frac{1}{2} \right) - 8D' \left(J + \frac{1}{2} \right)^3. \end{aligned} \right\} (2)$$

Комбинационные разности для нижнего состояния $\Delta_2 F''(J)$ полос 9366, 9407 cm^{-1} хорошо согласуются с комбинационными разностями для

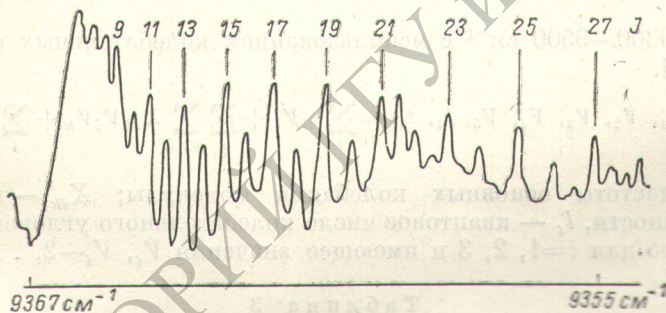


Рис. 2. Денситограмма Q -ветви полосы с центром 9366.61 cm^{-1} .

основного колебательного состояния ацетилена, а полученные из $\Delta_2 F''(J)$ с помощью метода наименьших квадратов вращательные постоянные нижних состояний $B'' = 1.1764$ cm^{-1} для полосы 9366 cm^{-1} и 1.1763 для полосы 9467 cm^{-1} совпадают в пределах точности измерений с вращательной постоянной основного колебательного состояния $B_0 = 1.1766$ cm^{-1} [9].

Разности $B'_- - B''$ и $D'_- - D''$ можно определить с большей точностью из комбинационных сумм

$$R(J-1) + P(J) = 2\nu_0 + 2(B'_- - B'' - D'_- + D'')J^2 - 2(D'_- - D'')J^4. \quad (3)$$

Вращательные постоянные B'_+ и D'_+ получены методом наименьших квадратов с помощью выражения для положений линий Q -ветви.

Полученные таким образом центры полос и вращательные постоянные верхних состояний приведены в табл. 2.

Максимальные отклонения измеренных положений линий от рассчитанных с использованием полученных постоянных составляют 0.08 cm^{-1} (рис. 3).

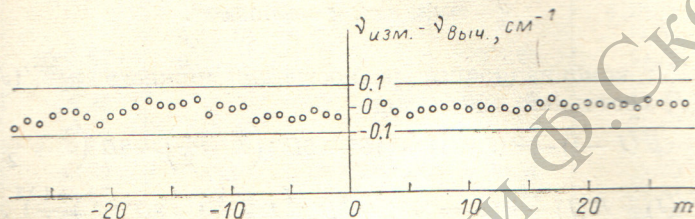
Анализ колебательных переходов. Отсутствие в зарегистрированных полосах линий $P(1)$ и наличие линий $R(0)$ указы-

Таблица 2

Центры полос и вращательные постоянные верхних состояний (см⁻¹)

ν_0	B'_+	B'_-	D'_+	D'_-
9366.61	1.1617	1.1566	$0.89 \cdot 10^{-6}$	$0.65 \cdot 10^{-6}$
9407.74	1.1695	1.1592	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$

вает на то, что полосы определяются переходами $\Pi_u \leftarrow \Sigma_g$. Из значений вращательных постоянных B'' , а также комбинационных разностей $\Delta_2 F''(J)$ следует, что нижними состояниями переходов является основное колебательное состояние. Для определения верхних колебательных состояний были рассчитаны колебательные энергии G для всех комбинаций квантовых чисел V_i , определяющих переходы из основного состояния

Рис. 3. Отклонение измеренных значений положений линий полосы с центром 9366.61 см^{-1} от рассчитанных. $m=J+1$ для P-ветви, $m=J$ для R-ветви.

в область $9300-9500 \text{ см}^{-1}$ с использованием колебательных постоянных работ [9, 10].

$$G(V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, I_4, I_5) = \sum_i \omega_i V_i + \sum_i \sum_{k>i} X_{ik} V_i V_k + \sum_i g_i I_i^2, \quad (4)$$

где ω_i — частоты основных колебаний молекулы; X_{ik} — постоянные ангармоничности, I_i — квантовое число колебательного углового момента, равное нулю для $i=4, 2, 3$ и имеющее значения $V_i, V_i-2, \dots, 1$ или 0

Таблица 3

Параметры полос 21001^1 и 12003^1 (см⁻¹)

Состояние	ν_0 изм.	ν_0 расч.	B_V изм.	B_V выч.	q_V изм.	q_V выч.
21001^1	9366.61	9363.58	1.1592	1.1592	$5.1 \cdot 10^{-8}$	$4.63 \cdot 10^{-8}$
12003^1	9407.74	9412.65	1.1643	1.1641	$10.3 \cdot 10^{-8}$	$9.26 \cdot 10^{-8}$

для $i=4, 5$; постоянная g_i отличается от 0 только для $i=4, 5$. В результате расчетов оказалось, что в исследуемую область попадает 14 состояний различных типов симметрии. Последующий отбор колебательных состояний проводился путем анализа интенсивности переходов типа $\Pi_u \leftarrow \Sigma_g$ и сравнением измеренных на спектрометре вращательных постоянных $B_{V_{\text{изм.}}} = (B'_+ + B'_-)/2$ и постоянных l -удвоения $q_{V_{\text{изм.}}} = B'_+ - B'_-$ с рассчитанными по формулам работ [8, 11] с использованием наборов постоянных [10]. В результате анализа получено, что верхними состояниями полос 9366 и 9407 см^{-1} являются соответственно состояния 21001^1 и 12003^1 , для которых в табл. 3 приведены значения рассчитанных и измеренных постоянных.

Таким образом, в области $9230-9520\text{ см}^{-1}$ на спектрометре зарегистрированы две перпендикулярные полосы C_2H_2 с центрами 9366.61 и 9407.74 см^{-1} . Высокая чувствительность спектрометра позволила провести вращательный анализ полос, определить вращательные постоянные, постоянные l -удвоения, а также идентифицировать колебательные переходы, обуславливающие полосы.

В заключение автор выражает благодарность В. П. Лопасову за постоянное внимание и интерес к работе.

Литература

- [1] G. Herzberg, J. W. T. Spinks. *Zs. Phys.*, **91**, 386, 1934.
- [2] G. W. Funke. *Zs. Phys.*, **99**, 344, 1936.
- [3] S. Chersevani, J. E. Adams, K. N. Rao. *J. Mol. Spectr.*, **64**, 157, 1977.
- [4] G. W. Funke, G. Herzberg. *Phys. Rev.*, **49**, 100, 1936.
- [5] Т. П. Беликова, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков. *Опт. и спектр.*, **37**, 654, 1974.
- [6] Л. Н. Саница. *Квант. электрон.*, **4**, 148, 1977.
- [7] J. W. Swenson, W. S. Benedict, L. Delbouille, G. Roland. *The Solar Spectrum from λ 7498 to λ 12016 Å. A Table of Measures and Identification.* Liege, 1970.
- [8] Г. Герцберг. *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.* ИЛ, М., 1949.
- [9] T. A. Wiggins, E. K. Plyler, E. D. Tidwell. *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, 589, 1963.
- [10] G. Strey, I. H. Mills. *J. Mol. Spectrosc.*, **59**, 103, 1976.
- [11] H. H. Nielsen. *Phys. Rev.*, **77**, 130, 1950.

Поступило в Редакцию 19 сентября 1977 г.