

乙炔 $(2\nu_5 - \nu_5)$ 、 $(\nu_4 + \nu_5) - \nu_4$ 和 $(2\nu_4 - \nu_5)_I - 2\nu_4$ Q 支高分辨二极管激光光谱

徐文刚 沈之焯

(中国科学院大连化学物理研究所)

提 要

用高分辨二极管激光光谱仪对乙炔 ν_5 区域的几个 Q 支作了研究。在 725 cm^{-1} 附近观察到 $(2\nu_4 + \nu_5)_I - 2\nu_4$ 的 Q 支。并对 $(2\nu_5 - \nu_5)$ 和 $(\nu_4 + \nu_5) - \nu_4$ 的 Q 支进行了观察。观测到一些微扰现象。对观测到的谱线利用最小二乘法进行了拟合,得到了部分分子常数。

关键词: 高分辨、乙炔的 Q 支, 微扰效应。

一、引 言

乙炔分子是一种简单的有对称中心的四原子分子, 属于 $D_{\infty h}$ 群。研究这类分子可以得到很多 x_2y_2 分子内部结构信息^[1~4], 特别是在高振动态, 由于振-转相互作用引起的费米和 l 共振, 使人们对它更加注意^[5~6]; 早在 1928 年 Levin 和 Meyer 就开始研究乙炔分子^[7], 接着又有不少学者对这种分子进行研究^[8~10], 1965 年 Scott 和 Rao 等人用分辨率为 0.15 cm^{-1} 真空光栅光谱仪对乙炔 ν_5 , $2\nu_5 - \nu_5$, $(\nu_4 + \nu_5)^{0+} - \nu_4$, $(\nu_4 + \nu_5)^2 - \nu_4$ 和乙炔同位素 ($^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$) 带进行了研究, 得出了一些分子常数, 但没有 Q 支报道^[11]。1972 年 Palmer 等人用液氮冷却的锗铜探测器提高光谱分辨率到 0.04 cm^{-1} , 他们观测到一些 Scott 等人没有观测到的 P 支, R 支谱线, 同时还观测到一个新谱带 $(\nu_4 + \nu_5)^{0-} - \nu_4$ ^[12]。随着光谱技术不断发展, 特别是二极管光谱仪和高分辨傅里叶变换光谱仪的问世, 使人们对乙炔光谱的观察更详细。1979 年 Reddy 等人利用分辨率高于 0.003 cm^{-1} 的二极管光谱仪对乙炔分子 $(\nu_4 + \nu_5)^{0+} - \nu_4$ 谱带 Q 支进行了研究^[13], 得出了振转分子常数。接着 1980 年 Das 等人又利用二极管光谱仪对乙炔 ν_5 , $(2\nu_5 - \nu_5)$ 和其同位素谱带 Q 支进行了研究^[14]。同年 Hietanen 和 Kauppinen 利用分辨率为 0.015 cm^{-1} 的傅里叶变换光谱仪对乙炔分子 $13.7\text{ }\mu\text{m}$ 附近几个谱带进行了较细致的观测, 得出了一些新的分子常数^[5]。

本文在 Reddy, Das 和 Hietanen 等人观测的基础上, 对乙炔 $(2\nu_5 - \nu_5)$, $(\nu_4 + \nu_5)^{0-} - \nu_4$ 及其同位素 ($^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$) 带 Q 支进行了较详细的研究; 不但观测到一些 Q 支高分辨光谱, 而且还观测到一个新热带 $(2\nu_4 - \nu_5)_I - 2\nu_4$ 的 Q 支光谱; 同时根据观测到的谱线位置, 结合能级间的关系, 利用 Hietanen 等人的 $(2\nu_5^0 - \nu_5^f)$ 带的 P 支, R 支数据, 对 $(2\nu_5^{2e} - \nu_5^f)$ Q 支谱线进

收稿日期: 1987 年 12 月 21 日; 收到修改稿日期: 1989 年 1 月 29 日

行了归属。确定了由于 $2\nu_5^e$ 和 $2\nu_5^{o+}$ 振转能级间的相互作用, 引起了 $(2\nu_5^e - \nu_5^{1'})$ Q 支在 $J=10$ 时谱线走向发生反转现象。

二、实 验

本文采用的 LS-3 型二极管光谱仪性能早有报道^[13]。它对 0.1~0.3 Torr 乙炔吸收峰分辨可达 0.003 cm^{-1} , 而计算的多普勒加宽为 0.0018 cm^{-1} 。实验中使用的样品来自沈阳机械厂。采用的压力是 0.1~1.6 Torr, 多次反射样品池调整到 12 m 光程, 光谱采集用液氮冷却的 MCT 探测器, 谱线定标用自由光谱程为 0.0483 cm^{-1} 锗标准具, 并采用二氧化碳 ν_2 带, 乙炔 ν_5 带谱线作参考线^[12, 14]。文献[14]谱线线位精度可达 0.0045 cm^{-1} , 而文献[12]的线位精度可达 $\pm 0.0005 \text{ cm}^{-1}$, 估计我们观测到的谱线线位精度好于 0.004 cm^{-1} 。这点可从数据表中观察值和计算值之差得到证实。

三、几个 Q 支归属

1. $(2\nu_5 - \nu_5)$ Q 支光谱

乙炔在 $13.7 \mu\text{m}$ 附近, 除了 ν_5 Q 支外, 还有几个热带的 Q 支, 这些 Q 支距离很近, 很多谱线互相重叠, 给谱线辨认带来困难, 如图 1 所示, 图 1 也列出了我们观测到的几个 Q 支光谱。图 2 示出本文研究的几个谱带能级位置。由于振转相互作用, 引起 l 分裂。在振动量子数为 2 时, $l=0, \pm 2$ 。这时 $(2\nu_5 - \nu_5)$ 可产生三个谱带: $2\nu_5^{2f} - \nu_5^{1e}$, $2\nu_5^{2e} - \nu_5^{1f}$ 和 $2\nu_5^{0+} - \nu_5$ 。由于非谐性影响, 在这三个分量中, $2\nu_5^{2e}$ 和 $2\nu_5^{0+}$ 之间产生 l 型共振。这种振动现象首先由 Checkland 和 Thompson 等人在 DCN 和 C_2D_2 分子中观测到^[15], 随后 Amat 和 Nielson 等人在理论上作了解释^[16]。共振引起的变化如图 3 所示。

为了归属谱线, 我们根据能级的关系:

$$\left. \begin{aligned} R_{e-e}(J) - Q_{e-f}(J) &= Q_{f-e}(J+1) - P_{f-f}(J+1) = \Delta, \\ R_{f-f}(J) - Q_{f-e}(J) &= Q_{e-f}(J+1) - P_{e-e}(J+1) = \delta, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中 Δ 和 δ 的如图 4 所示。利用 (1), (2) 式和文献[5]的数据以及观测到的谱线线位, 可以推导出 Q_{f-e} 的数据, 这就可对复杂的光谱进行较准确的辨认。从表 1 可以看到用关系式 (1) 得到的线位和我们的观测符合很好。从图 1 可见 Q_{f-e} 在 $J=10$ 谱线走向反转; $J < 10$ 时随 J 的增高, 谱线走向低频; $J > 10$ 转向高频。

在有 l 共振和 l 分裂的情况下, Nielson 认为利用通常含有 $(J+1)J$ 的多项式来拟合高 J 支谱线线位是不可靠的。但本文观测的谱线仅为低 J 支 ($J < 20$), 不需要很精确的处理, 故仍采用了 $(J+1)J$ 的多项式来拟合。以下就是采用的计算公式。线性分子的转动项 $F(J)$ 和振转频率分别为

$$\left. \begin{aligned} F(J) &= B[J(J+1) - l^2] - D[J(J+1) - l^2]^2, \\ \Delta\nu &= G(\nu') + F(\nu', J') - G(\nu'') - F(\nu'', J''), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

对 $(2\nu_5^{2f} - \nu_5^{1e})$ 和 $(2\nu_5^{2e} - \nu_5^{1f})$ Q 支跃迁频率可写成下式

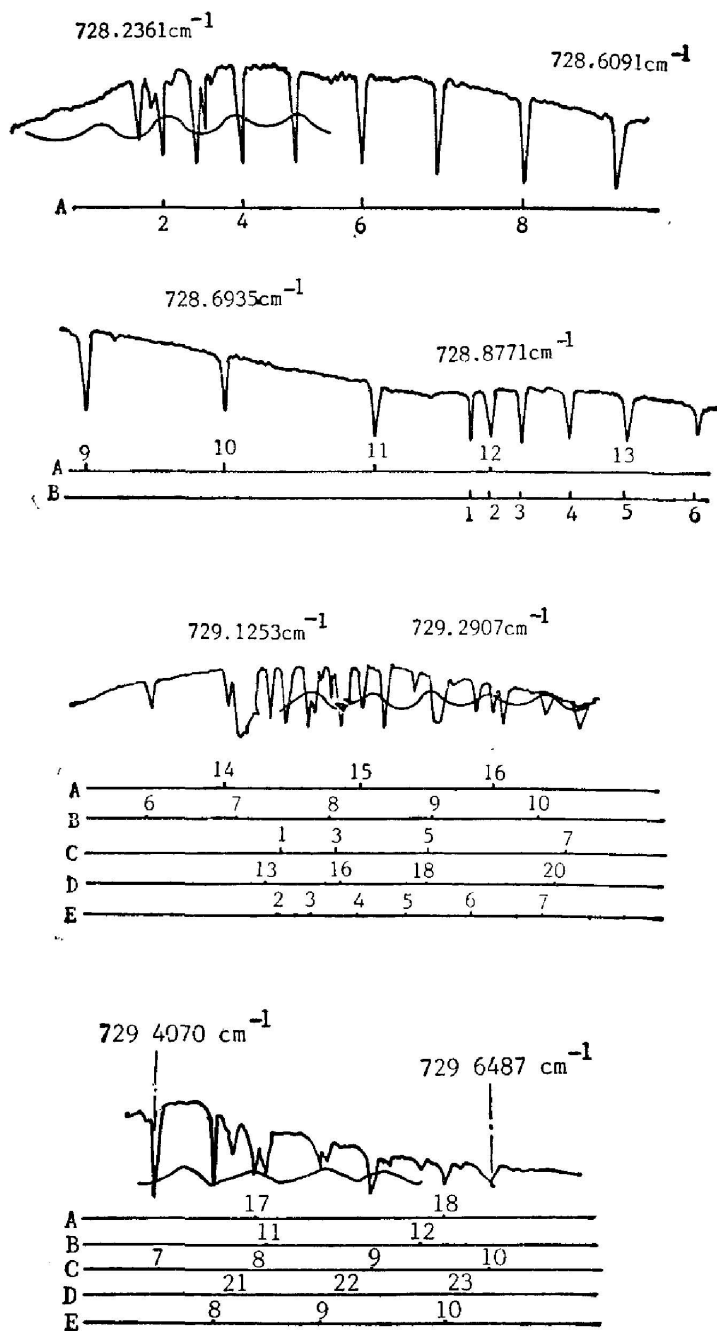


Fig. 1 The spectrum of acetylene in the ν_5 region. Path length: 12(M); Pressure: 0.1~0.3 Torr; Temperature: 296 K; The assignment of Q branches is presents as follow:

- A: ν_5 Q branch lines of $^{12}\text{C } ^{13}\text{CH}_2$
 B: $(\nu_4 + \nu_5)^0 - \nu_4$ Q branch lines of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$
 C: ν_5 Q branch lines of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$
 D: $2\nu_5^0 - \nu_5^f$ Q branch lines of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$
 E: $2\nu_5^f - \nu_5^e$ Q branch lines of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$

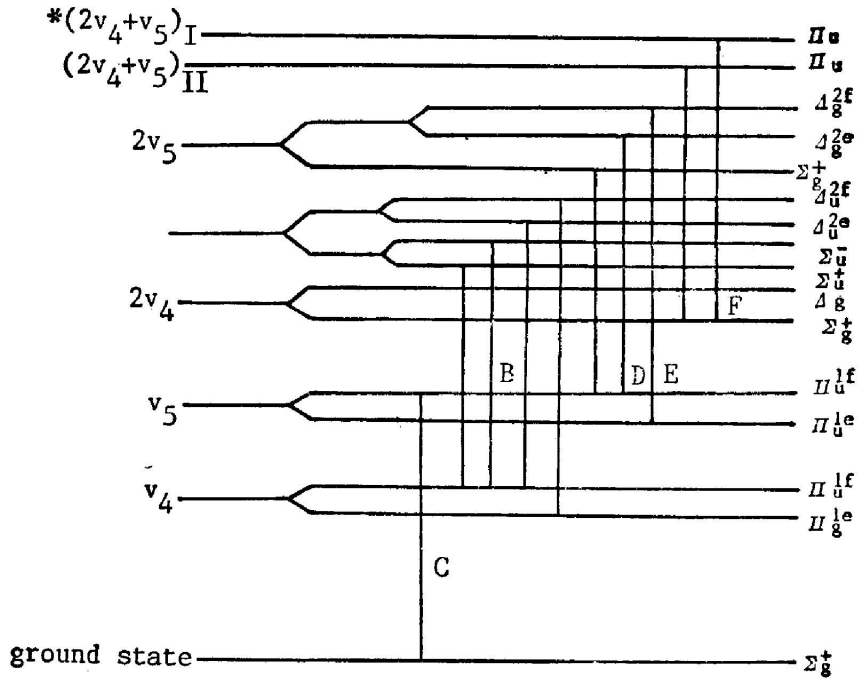


Fig. 2 Energy levels in the region of ν_5 band of acetylene

*: The Roman Number and is used to distinguish two energy levels due to L-type resonance or doubling (The observed lines in the present work are identified by asterisks)

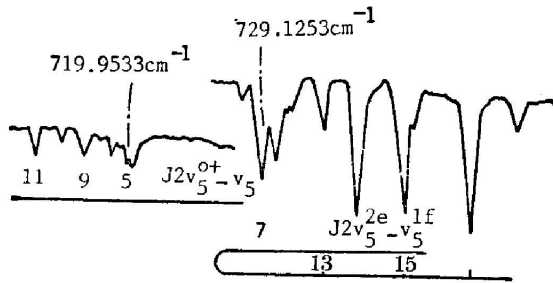


Fig. 3 The resonance between $2\nu_5^{2+} - \nu_5$ and $2\nu_5^{2e} - \nu_5^{1f}$ have produced the change of Q branch lines

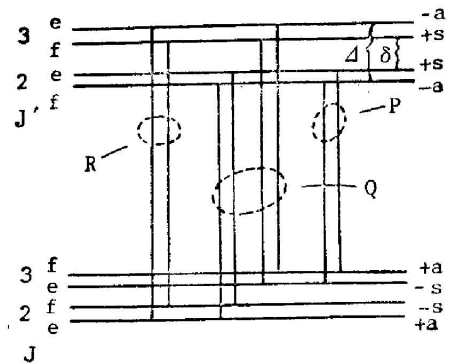


Fig. 4 The relation of energy levels in $2\nu_5 \sim \nu_5$

Table 1 Calculate frequency (cm^{-1}) in which has used equation (1) compare observed Q branch lines of $2\nu_5^{2e} - \nu_5^{1f}$

J	Calc	Calc-obs
10	729.1267	0.0022
11	729.1312	0.0004
12	729.1387	0.0002
13	729.1509	-0.0006
14	729.1657	-0.0011
15	729.1861	-0.0028
16	729.2132	-0.0010
17	729.2468	0.0003
18	729.2834	0.0008
19	729.3268	-0.0006
20	729.3941	-0.0003

$$\begin{aligned}
 Q(J)_{2f-0} &= v_0 + F(v', J') - F(v'', J'') \\
 &= (v_0 - 4B'_f - 16D'_f - 64H'_f + B''_0 + D''_0 + H''_0) + (B'_f + 8D'_f + 48H'_f - B''_0 \\
 &\quad - 2D''_0 - 3H''_0)(J+1)J + (D''_0 - D'_f - 12H'_f + 3H''_0)(J+1)^2J^2 \\
 &\quad + (H'_f - H''_0)(J+1)^3J^3, \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q(J)_{2e-f} &= (v_f + B'_f + D'_f + H'_f - 4B'_e - 16D'_e - 64H'_e) \\
 &\quad + (B'_e + 8D'_e + 48H'_e - B''_f - 2D''_f - 3H''_f)(J+1)J \\
 &\quad + (D''_f - D'_e - 3H''_f - 12H'_e)(J+1)^2J^2 + (H'_e - H''_f)(J+1)^3J^3, \quad (4)
 \end{aligned}$$

根据跃迁频率公式, 利用最小二乘法拟合得到分子常数。其常数列于表 2, 观察和计算的 Q 支频率列于表 3。

Table 2 Molecular constants (cm^{-1}) get partial of band of acetylene

constants	Transition				
	$2v_5^{2f} - v_5^{1e}$	$2v_5^{2e} - v_5^{1f}$	$(2v_4 + v_5)_I - 2v_4$	$(v_4 + v_5)^{0-} - v_4$	$^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2 v_5$
V_{20}	729.1544(4)	729.1359(3)	725.2380(4)	728.8683(6)	728.2282(3)
ΔB	$4.834(2) \times 10^{-3}$	$-3.894(1) \times 10^{-3}$	$4.236(1) \times 10^{-3}$	$4.632(2) \times 10^{-3}$	$4.235(1) \times 10^{-3}$
ΔD	-1.73×10^{-6}	$3.71(8) \times 10^{-6}$	-5.6×10^{-7}	3.92×10^{-7}	$5.3(9) \times 10^{-8}$
ΔH		$1.68(1) \times 10^{-9}$	$1.13(5) \times 10^{-9}$		
standard deviation	1.2×10^{-3}	8.4×10^{-4}	4.3×10^{-4}	2.2×10^{-3}	5.3×10^{-4}

Table 3 Observed and calculated line frequency (cm^{-1}) of Q branches of the $(v_4 + v_5)^{0-} - v_4$ band of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ and the v_5 band of $^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2$

J	$(v_4 + v_5)^{0-} - v_4$ Observed	Calc-Obs	$v_5(^{12}\text{C}^{13}\text{CH}_2)$ Observed	Calc-Obs
1	728.8771	-0.0001	728.2361	0.0001
2	728.8961	-0.0003	728.2361	-0.0006
3	728.9217	0.0023	728.2791	0.0000
4	728.9623	-0.0009	728.3125	0.0001
5	729.0099	-0.0018	728.3557	0.0001
6	729.0669	-0.0029	728.4065	0.0001
7	729.1245	0.0046	728.4660	-0.0003
8	729.2020	0.0016	728.5337	-0.0005
9	729.2901	0.0030	728.6091	0.0002
10	729.3817	0.0003	728.6935	0.0005
11	729.4868	0.0003	728.7890	-0.0002

在表 2 可看到 $(2v_5^{2e} - v_5^{1f})$ 的离心畸变常数 $\Delta D = D'_e - D''_f = -3.71(8) \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$; 文献 [13] 在分析 $(2v_5^{0+} - v_5)$ 时得到 $\Delta D = 3.535 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$, 二者相当一致。这正象 Nielson 和 Amat 指出: 非谐性的影响对两个微扰能级有近似相等的 ΔD , 但有不同的符号。说明在低 J 值时 $J(J+1)$ 多项式是可用的。

2. $[(v_4 + v_5) - v_4]$ Q 支光谱

$(v_4 + v_5)$ 能级对应振动量子数 $v_4 = 1, v_5 = 1$, 这时 $l = \pm 2, 0^+, 0^-$ 。这样 $(v_4 + v_5) - v_4$ 就有四个分量: $(v_4 + v_5)^{0+} - v_4$, $(v_4 + v_5)^{0-} - v_4$, $(v_4 + v_5)^{2f} - v_4^{1e}$ 和 $(v_4 + v_5)^{2e} - v_4^{1f}$ 。在本文二极管激光器扫描区域只能看到前两个 Q 支, 其中 $(v_4 + v_5)^{0+} - v_4$ 的 Q 支已有 Reddy 等人利

用二极管激光光谱仪研究过。故本文仅讨论 $(\nu_4 + \nu_5)^{0-} - \nu_4$ 的 Q 支。

$(\nu_4 + \nu_5)^{0-} - \nu_4$ 谱带最早由 Palmer 等^[23]人观测到, 后来 Hietanen 等^[5]人在傅里叶变换光谱仪上也观测到了这个 Q 支。这个 Q 支和 $(\nu_4 + \nu_5)^{0+} - \nu_4$ 的 Q 支有不同的谱线走向, 一个向高频。一个向低频。从图 2 可知 $(\nu_4 + \nu_5)^{0-}$ 更接近于 $(2\nu_4 + \nu_5)^{20}$ 能级, 但却不产生共振, 这说明 l 共振是有条件的, 不仅共振的能级产生是来自 l 分裂, 同时要求振动波函数宇称要一致。实验中观测到的 Q 支频率在表 4 列出。 $(\nu_4 + \nu_5)^{0-} - \nu_5$ Q 支跃迁频率可由下式表示:

$$Q(J) = (\nu_0 + B'_e + D'_e + H'_e) + (B'_f - B''_e - 2D''_e - 3H''_e)(J+1)J \\ + (D''_e - D'_f - 3H''_e)(J+1)^2J^2 + (H'_f - H''_e)J^3(J+1)^3, \quad (5)$$

3. $[(2\nu_4 + \nu_5)_I - 2\nu_4]$ 和 $[(^{12}\text{C } ^{13}\text{CH}_2)\nu_5]$ Q 支光谱

在 725 cm^{-1} 附近看到另一个 Q 支。根据振动能级间距, 选择定则和谱线的结构。作者确认它是 $[(2\nu_4 + \nu_5)_I - 2\nu_4]$ 谱带 Q 支。跃迁带源 $\nu_{B0} = 725.2380$ 。在试验中采用 1.6 Torr 压力获得了较强的吸收。这个 Q 支可由图 5 看到。

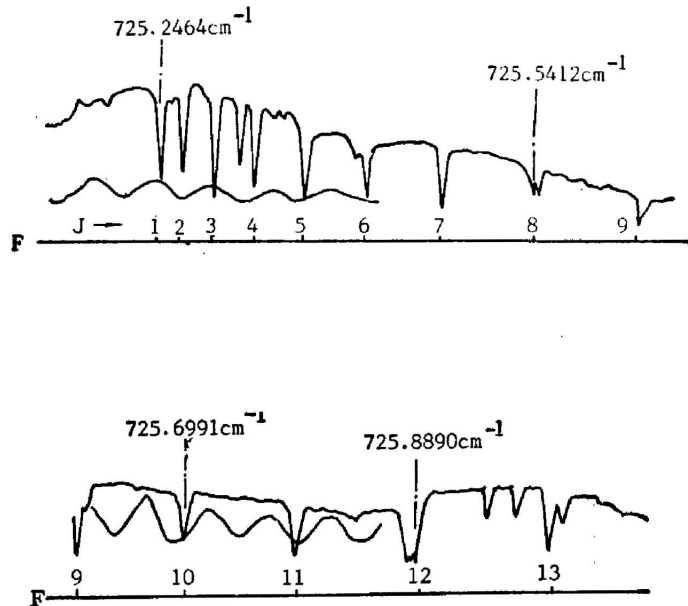


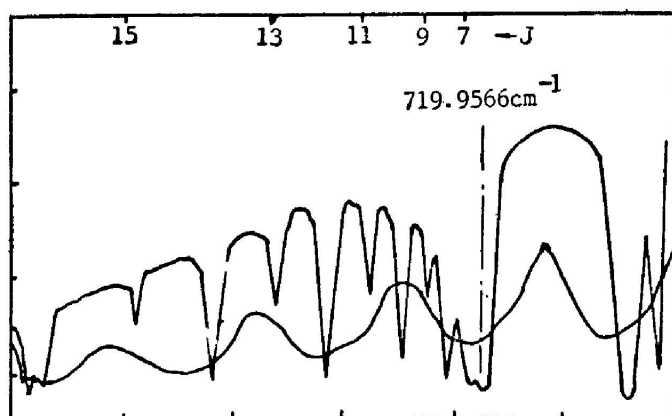
Fig. 5 F: $(2\nu_4 + \nu_5)_I - 2\nu_4$ Q branch of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$

Path length: 12(M); Pressure: 1.6 Torr; Temperature: 296 K

*: This is a E line ($J=3$) of $(\nu_4 + \nu_5)^{0+} - \nu_4$

在实验中作者还观察到 $(^{12}\text{C } ^{13}\text{CH}_2)\nu_5$ 带 Q 支。这个 Q 支最早由 Hietanen 等人在 1981 年用傅里叶变换光谱仪观测到, 并对观察的 8 条谱线进行了拟合, 得到光谱常数: $\nu_{B0} = 728.2267(5)\text{ cm}^{-1}$, $\Delta B = 4.27(2) \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$, $\Delta D = 5.3(75) \times 10^{-8}\text{ cm}^{-1}$ 。本人作者观测到 18 条谱线, 拟合时采用 11 条, 得到的光谱常数列于表 2。从表 2 可以看到我们得到的光谱常数和 Hietanen 等人符合得很好。由关系式: $\Delta\nu = q(J+1)J + \mu(J+1)^2J^2$ 利用最小二乘法拟合得到 l 分裂常数: $q = 4.52 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ 。

$^{12}\text{C } ^{13}\text{CH}_2$ 谱线并没因 J 的不同而引起强度变化。这是因为它属于 $O_{\infty h}$ 群, 不会因本征函数变化引起强度的交替变化; 而 C_2H_2 谱线就不同, 对称的和反对称的波函数引起强度变

Fig. 6 The odd and even J have different intensity

化为 1:3, 这种吸收强度交替变化如图 6 所示。

在谱带的辨认过程中, 利用了 Palmer 和 Pliva^[17]的工作, 同时也利用了谱线的强弱变化, 给谱线辨认带来了很大方便。这两个 Q 支频率见表 3 和表 4, 拟合的多项式如下:

$$Q(J) = (v_0 - B'_1 - D'_1 - H_1) + (B'_1 + 2D'_1 + 3H'_1 - B''_0)J(J+1) \\ + (D''_0 - D'_1 - 3H'_1)J^2(J+1)^2 + (H'_1 - H''_0)J^3(J+1)^3, \quad (6)$$

拟合的光谱常数列于表 2。

Table 4 Observed and calculated line frequency (cm^{-1}) of Q branches in the $2\nu_5^2f - \nu_5^1e$, $(2\nu_4 + \nu_5)_r - 2\nu_4$, $2\nu_5^2e - \nu_5^1f$ of $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$

J	$2\nu_5^2f - \nu_5^1e$ Observed	Calc-Obs	$(2\nu_4 + \nu_5)_r - 2\nu_4$ Observed	Calc-Obs	$2\nu_5^2e - \nu_5^1f$	Calc-Obs
1			725.2464	0.0000		
2	729.1668	0.0021	725.2634	0.0000		
3	729.1933	-0.0004	725.2891	-0.0004	729.1367	-0.0022
4	729.2270	-0.0005	725.3223	-0.0003		
5	729.2709	-0.0015	725.3641	0.0005	729.1313	0.0005
6	729.3225	-0.0011	725.4143	0.0007	729.1279	0.0015
7	729.3814	-0.0010	725.4730	0.0006	729.1267	0.0006
8	729.4514	-0.0003	5.725412	-0.0007	729.1260	-0.0002
9	729.5311	-0.0011	725.6159	-0.0004	729.1253	0.0003
10	729.6137	0.0023	725.6991	-0.0004	729.1262	0.0005
11	729.7091	0.0005	725.7091	-0.0001	729.1317	0.0001
12	729.8113	-0.0010	725.8890	0.0005	729.1387	-0.0001
13			725.9971	0.0002	729.1509	-0.0013
14			726.1137	-0.0002	729.1657	-0.0004
15					729.1861	0.0001
16					729.1232	-0.0001

在整个研究工作中朱清时同志给了热情指导并仔细审阅了全稿。张宝书等同志在仪器的使用上给了有益的帮助, 在此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] J. F. Scott, K. Narahari Rao; *J. Mol. Spectry.*, 1965, 15, No. 4 (Apr), 15~23.
- [2] Kent F. Palmer *et al.*; *J. Mol. Spectry.*, 1972, 44, No. 1 (Oct), 131~144.
- [3] Josef Pliva; *J. Mol. Spectry.*, 1972, 44, No. 1 (Oct), 145~164.

- [4] Walter J. Lafferty *et al.*; *J. Mol. Spectry.*, 1964, **14**, No. 1 (Sep), 79~86.
 [5] J. Hietanen, J. Kauppinen; *Molecular. Physics.*, 1981, **42**, No. 2 (Feb), 411~423.
 [6] Harald H. Nielson *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, No. 5 (May).
 [7] P. Varansi *et al.*; *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 1983, **30**, No. 6 (Dec), 497~504.
 [8] A. Levin, C. F. Meyer; *J. Opt. Spc. Amer.*, 1928, **16**, No. 3 (Mar), 137~173.
 [9] S. Bhayavantan, A. V. Rao; *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, No. 4 (Apr), 293.
 [10] Ta-You Wu, A. T. Kiang; *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, No. 3 (Mar), 178~186.
 [11] T. J. Coburn *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, No. 3 (Sep), 607.
 [12] S. Paddi Reddy *et al.*; *J. Mol. Spectry.*, 1979, **74**, No. 2 (Feb), 217~223.
 [13] Palash P. Das *et al.*; *J. Mol. Spectry.*, 1980, **84**, No. 1 (Nov), 313~317.
 [14] 张宝书等;《物理学报》, 1982, **31**, No. 10 (Oct), 1354~1351.
 [15] R. S. Eng *et al.*; *Optical. Enginnering.*, 1980, **19**, No. 6 (Dec), 945~960.
 [16] J. Jolma *et al.*; *J. Mol. Spectry.*, 1983, **101**, No. 2 (Oct), 300~305.
 [17] P. B. Checkland, H. W. Thompson; *Trans. Faraday. Soc.*, 1955, **51**, No. 1 (Jan), 1~8.
 [18] Gilbert Amat, Harald H. N. elsen; *J. Mol. Spectry.*, 1958, **2**, No. 2 (Apr), 163~172.
 [19] Josef Pliva; *J. Mol. Spectry.*, 1972, **44**, No. 1 (Oct), 165~182.

($2\nu_5 - \nu_5$), $(\nu_4 + \nu_5) - \nu_4$ and $(2\nu_4 + \nu_5)_I - 2\nu_4$ Q branches of high resolution diode laser spectra of acetylene

XU WENGANG AND SHEN ZHIYE

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

(Received 21 December 1987; revised 29 January 1989)

Abstract

This article presents the high resolution study of several Q branches of acetylene in region of ν_5 band by means of a diode laser spectrometer. The Q branch of $(2\nu_4 + \nu_5)_I - 2\nu_4$ band next to 725cm^{-1} has been observed for the first time. The $(\nu_4 + \nu_5) - \nu_4$ and $2\nu_5 - \nu_5$ Q branches have been investigated. Some effects of perturbation have been observed. The obtained lines have been least-squares fitted and molecular constants have been obtained.

Key words: high resolution; Q branches of acetylene; effects of perturbation.