

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 535.343.4

**В.В. Лазарев, Т.М. Петрова, Л.Н. Сеница, Кинг-Ши Цу, Я-Ксианг Хан, Лу-Юан Хао**

### СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ $\text{HD}^{16}\text{O}$ В ОБЛАСТИ 0,7 мкм

Исследован спектр поглощения паров  $\text{HD}^{16}\text{O}$  в области 12700–12900  $\text{см}^{-1}$ . Измерения проведены с помощью оптико-акустического спектрометра на основе лазера на титане с сапфиром с пороговой чувствительностью к поглощению  $10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . Впервые идентифицированы линии поглощения полосы  $5\nu_1$   $\text{HD}^{16}\text{O}$ . Определены 54 колебательно-вращательных уровня высоковозбужденного колебательного состояния ( $500$ )  $\text{HD}^{16}\text{O}$  с погрешностью от 0,0003 до 0,0066  $\text{см}^{-1}$ . Решена обратная задача, найдены вращательные и центробежные постоянные подгонкой по методу наименьших квадратов.

Исследования внутримолекулярных взаимодействий молекулы водяного пара требуют знания энергетической структуры ее изотопных модификаций, в частности несимметричного изотопа  $\text{HDO}$ . Спектры поглощения  $\text{HD}^{16}\text{O}$  важны и для атмосферных приложений, поскольку изотопные модификации воды могут вносить вклад в атмосферное поглощение, особенно в окнах и микроокнах прозрачности, влиять на распространение лазерного излучения через атмосферу [3]. Колебательно-вращательная структура энергетического спектра  $\text{HD}^{16}\text{O}$  изучена слабо, особенно в области высоких энергий. В литературе до последнего времени имелись данные только о 15 колебательных состояниях (соответствующие литературные ссылки имеются в [1]). К ним можно добавить недавно опубликованную работу [2], в которой исследованы полосы  $3\nu_3$  и  $4\nu_3$ . Недостаток данных в значительной степени ограничивает возможности изучения влияния внутримолекулярных взаимодействий на формирование спектра молекулы, особенно в коротковолновой области.

В данной статье представлены результаты анализа спектра поглощения  $\text{HD}^{16}\text{O}$  в области 0,7 мкм.

Спектр поглощения смеси  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{HD}^{16}\text{O}$  зарегистрирован с помощью оптико-акустического спектрометра на основе одномодового перестраиваемого лазера на титане с сапфиром Coherent 899-29 с шириной линии генерации 50 кГц и шагом перестройки 50 МГц в диапазоне 12700–12900  $\text{см}^{-1}$ . Спектрометр позволяет исследовать слабые линии поглощения в диапазоне 11300–13000  $\text{см}^{-1}$  и имеет пороговую чувствительность по коэффициенту поглощения  $10^{-8} \text{ см}^{-1}$ , что соответствует 1%-му ослаблению луча в 10-км кювете для классической спектрофотометрии. Подробное описание спектрометра приведено в работе [4].

Измерения проводились при давлении смеси ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ) 17 Торр и температуре 300 К. Смесь приготавливалась таким образом, что относительное содержание  $\text{HD}^{16}\text{O}$  составляло 50%,  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,

и  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  – по 25%. Зарегистрированный спектр содержит около 200 линий поглощения.

В исследуемом диапазоне были найдены 23 линии поглощения основной изотопной модификации воды, эти линии были идентифицированы по данным работы [6] и служили в дальнейшем реперными линиями, относительно которых определялись центры линий поглощения  $\text{HD}^{16}\text{O}$ . Линии поглощения  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  не были обнаружены, что в целом соответствует представлению о том, что переходы данной молекулы в ближней ИК- и видимой области имеют малую вероятность.

Для идентификации линий была использована специальная программа – экспертная система, использующая методы теории распознавания образов [5]. Применение методов распознавания значительно облегчило и упростило процедуру идентификации линий поглощения в спектре. При этом использовались метод комбинационных разностей нижнего состояния и оценки вращательных и центробежных постоянных.

Процедура идентификации линий поглощения включала:

- а) оценку положений центров линий поглощения и их относительных интенсивностей,
- б) использование метода комбинационных разностей,
- в) подгонку вращательных и центробежных постоянных с последующими предсказательными расчетами параметров линий поглощения (центры линий и их интенсивности) с большими значениями вращательного квантового числа  $J$ .

В результате анализа спектра проинтерпретировано 120 спектральных линий (табл. 1) полосы  $5\nu_1$   $\text{HD}^{16}\text{O}$ , найдено 54 уровня энергии, соответствующих  $J \leq 9$  и  $K_a \leq 4$  (табл. 2). При этом использовались только те линии поглощения  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , центры которых не перекрываются с линиями основной изотопной модификации.

Таблица 1

Спектр поглощения HD<sup>16</sup>O в области 0,7 мкм

Частота, см <sup>-1</sup>	$J'K'_aK'_c$	$J''K''_aK''_c$	Частота, см <sup>-1</sup>	$J'K'_aK'_c$	$J''K''_aK''_c$
12720,5472	2 1 2	3 1 3	12813,7465	4 2 2	3 2 1
12721,2192	4 0 4	4 1 3	—	5 0 5	4 1 4
12725,8531	6 4 3	6 4 2	12816,8857	4 1 3	3 1 2
12728,1255	6 3 4	6 3 3	12817,3020	5 3 3	4 3 2
12730,8547	1 1 0	2 1 1	12817,6086	5 3 2	4 3 1
12731,7035	6 3 3	6 3 4	12818,1152	5 1 5	4 1 4
12734,8795	5 4 1	5 4 2	12819,4807	4 1 4	3 0 3
12735,0413	1 0 1	2 0 2	12819,5848	6 4 3	5 4 2
12736,9029	1 1 1	2 1 2	12819,7789	5 2 4	4 2 3
12738,3730	5 3 3	5 3 2	12819,9789	5 0 5	4 0 4
12739,6175	5 3 2	5 3 3	12821,6832	8 1 7	7 2 6
12742,3111	4 4 0	4 4 1	12821,8539	6 0 6	5 1 5
12745,3351	4 2 3	4 2 2	12822,9371	5 2 3	4 2 2
12746,3279	4 3 2	4 3 1	12824,1165	6 3 4	5 3 3
12746,6392	4 3 1	4 3 2	12824,3441	5 1 5	4 0 4
12748,7137	1 0 1	1 1 0	12824,5497	6 1 6	5 1 5
12751,1344	5 2 3	5 2 4	12824,8092	6 3 3	5 3 2
12751,6177	0 0 0	1 0 1	12824,9499	5 1 4	4 1 3
12752,3956	3 3 1	3 3 0	12825,7815	6 0 6	5 0 5
12752,4248	3 3 0	3 3 1	12826,2421	6 2 5	5 2 4
12753,7653	4 2 2	4 2 3	12828,2117	7 0 7	6 1 6
12754,1048	3 2 2	3 2 1	12828,4661	6 1 6	5 0 5
12754,7511	2 1 2	2 1 1	12829,3679	7 3 5	6 3 4
12757,0433	3 2 1	3 2 2	12829,7871	7 1 7	6 1 6
12759,7305	2 2 1	2 2 0	12830,4440	6 2 4	5 2 3
12760,3343	2 2 0	2 2 1	12830,5151	7 0 7	6 0 6
12762,5379	1 1 1	1 1 0	12831,1428	6 1 5	5 1 4
12767,2369	1 1 0	1 1 1	12831,2312	7 2 6	6 2 5
12769,5857	2 1 1	2 1 2	12832,0930	7 1 7	6 0 6
12771,9285	6 2 4	6 1 5	12832,9920	8 0 8	7 1 7
12772,7615	3 1 2	3 1 3	12833,8797	8 1 8	7 1 7
12777,9519	4 1 3	3 2 2	12834,2731	8 0 8	7 0 7
12781,2188	1 0 1	0 0 0	12834,7930	8 2 7	7 2 6
12781,5383	1 1 0	1 0 1	12835,1602	8 1 8	7 0 7
12781,8233	3 1 2	3 0 3	12835,5137	7 1 6	6 1 5
12783,1962	4 1 3	4 0 4	12836,5902	7 2 5	6 2 4
12785,9842	5 1 4	5 0 5	12836,3781	9 0 9	8 1 8
12791,1310	2 1 2	1 1 1	12836,4990	2 2 1	1 1 0
12792,2027	3 0 3	2 1 2	12836,8447	9 1 9	8 1 8
12793,6161	2 0 2	1 0 1	12836,9694	9 2 8	8 2 7
12795,0477	1 1 1	0 0 0	12837,0625	9 0 9	8 0 8
12795,2066	2 1 1	1 1 0	12837,5413	9 1 9	8 0 8
12795,9679	3 2 1	3 1 2	12838,1977	8 1 7	7 1 6
12801,3997	3 1 3	2 1 2	12839,4486	2 2 0	1 1 1
12802,2423	3 2 2	2 2 1	12839,6437	8 2 6	7 2 5
12802,7338	6 1 5	5 2 4	12844,9819	3 2 2	2 1 1
12803,0735	2 2 0	2 1 1	12848,3602	9 2 8	8 1 7
12803,1554	3 2 1	2 2 0	12850,7111	4 2 3	3 1 2
12803,8135	4 0 4	3 1 3	12851,3158	8 2 7	7 1 6
12804,1597	3 0 3	2 0 2	12853,6066	7 2 6	6 1 5
12805,4342	2 1 2	1 0 1	12853,8311	5 2 4	4 1 3
12806,9617	3 1 2	2 1 1	12854,3049	3 2 1	2 1 2
12808,9775	4 3 2	3 3 1	12854,6544	6 2 5	5 1 4
12810,4180	4 1 4	3 1 3	12876,1688	3 3 1	2 2 0
12810,7975	4 2 3	4 1 4	12876,5356	3 3 0	2 2 1
12811,7810	4 2 3	3 2 2	12886,7420	4 3 1	3 2 2
12812,7936	5 4 1	4 4 0	12888,3894	5 2 3	4 1 4
12812,8783	4 0 4	3 0 3	12890,9482	5 3 3	4 2 2
12813,1377	7 1 6	6 2 5	12893,3220	7 3 5	6 2 4
12813,3554	3 1 3	2 0 2	12896,2428	5 3 2	4 2 3
			12911,6071	4 4 0	3 3 1

Таблица 2

Уровни энергии колебательно-вращательного состояния (500)  
HD16O

$J K_a K_c$	$E_{\text{экс}}, \text{см}^{-1}$	r.m.s., $10^{-3} \text{см}^{-1}$	$N$	$\delta,$ $10^{-3} \text{см}^{-1}$	$E_{\text{рас}}, \text{см}^{-1}$ [7]	$\Delta, \text{см}^{-1}$
0 0 0	12767,1259	—	1	2,5	12766,7205	0,4053
1 0 1	12781,2144	3,53	3	-4,3	12780,8005	0,4141
1 1 1	12795,0320	2,24	2	-7,6	12794,6343	0,3975
1 1 0	12797,0437	3,21	3	—	12796,7760	0,2676
2 0 2	12809,1243	—	1	-14,3	12808,6972	0,4268
2 1 2	12820,9389	2,47	4	-36,1	12820,5610	0,3779
2 1 1	12827,7078	4,79	2	6,3	12827,2926	0,4150
2 2 1	12868,9975	2,12	2	1,7	12868,6219	0,3750
2 2 0	12869,2586	1,42	3	1,23	12868,8778	0,3809
3 0 3	12850,3312	1,64	2	-8,2	12849,9071	0,4238
3 1 3	12859,5276	0,93	2	3,1	12859,1213	0,4062
3 1 2	12873,1507	3,21	3	-1,6	12872,7246	0,4258
3 2 2	12911,1681	1,31	3	14,8	12910,7847	0,3828
3 2 1	12912,4295	3,09	4	11,0	12912,0414	0,3887
3 3 1	12985,4424	4,46	2	-8,2	12985,1068	0,3359
3 3 0	12985,4552	6,67	2	-3,1	12985,1236	0,3311
4 0 4	12904,2052	2,45	3	-7,1	12903,7797	0,4258
4 1 4	12910,8099	0,98	2	12,5	12910,3966	0,4131
4 1 3	12933,3468	4,72	3	0,1	12932,9160	0,4307
4 2 3	12967,1733	3,79	4	9,6	12966,7795	0,3936
4 2 2	12970,8092	2,02	2	5,3	12970,4087	0,4004
4 3 2	13042,0033	2,06	2	-6,0	13041,6631	0,3398
4 3 1	13042,1287	2,27	2	-6,0	13041,7843	0,3447
4 4 0	13144,6355	4,73	2	-0,6	13144,3690	0,2666
5 0 5	12970,1319	3,22	2	-5,0	12969,7109	0,4209
5 1 5	12974,4989	1,44	2	8,7	12974,0855	0,4131
5 1 4	13007,9319	1,61	2	-2,5	13007,4912	0,4404
5 2 4	13036,8177	3,07	2	8,9	13036,4174	0,4004
5 2 3	13044,7720	0,96	3	4,4	13044,3629	0,4092
5 3 3	13112,7855	2,71	3	-0,8	13112,4443	0,3408
5 3 2	13113,2847	1,13	3	-1,8	13112,9275	0,3574
5 4 1	13215,1234	1,21	2	11,8	13214,8410	0,2822
6 0 6	13047,7232	4,43	2	50,0	13047,3112	0,4121
6 1 6	13050,4133	1,19	2	8,7	13050,0106	0,4023
6 1 5	13096,3747	4,34	2	-2,6	13095,9294	0,4453
6 2 5	13119,8846	5,99	2	2,1	13119,4764	0,4082
6 2 4	13134,4373	1,58	2	-7,1	13134,0159	0,4219
6 3 4	13197,7857	3,39	2	-9,7	13197,4366	0,3496
6 3 3	13199,2186	0,54	2	-11,6	13198,8497	0,3691
6 4 3	13299,8256	1,91	2	-0,4	13299,5239	0,3018
7 0 7	13136,8286	1,22	2	-6,9	13136,4148	0,4131
7 1 7	13138,4053	2,48	2	1,2	13137,9959	0,4092
7 1 6	13198,0171	3,76	2	-8,5	13197,5652	0,4521
7 2 6	13216,1103	3,49	2	-5,2	13215,6969	0,4131
7 2 5	13239,5663	—	1	1,6	13239,1408	0,4258
7 3 5	13296,8768	5,1	2	1,5	13296,5349	0,3319
8 0 8	13237,4361	1,53	2	-7,7	13237,0428	0,3936
8 1 8	13238,3235	1,86	2	-1,2	13237,9319	0,3916
8 1 7	13312,1130	4,45	2	1,8	13311,6632	0,498
8 2 7	13325,2269	6,55	2	-21,0	13324,8104	0,4160
8 2 6	13359,7672	—	1	-13,6	13359,3265	0,4414
9 0 9	13349,5818	3,46	2	-9,8	13349,1925	0,3896
9 1 9	13350,0545	2,63	2	7,5	13349,6646	0,3896
9 2 8	13446,9196	3,66	2	-9,1	13446,5110	0,4086

Решение обратной задачи по определению вращательных и центробежных постоянных проводилось на основе гамильтониана Уотсона, что соответствует модели изолированного колебательного состояния:

$$H = E_v + \left( A^v - \frac{B^v + C^v}{2} \right) J_z^2 + \frac{B^v + C^v}{2} J^2 + \frac{B^v - C^v}{2} J_{xy}^2 - \Delta_k^v J_z^4 - \Delta_{jk}^v J_z^2 J^2 - \Delta_j^v J^4 - \delta_k^v \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} - 2\delta_j^v J_{xy}^2 J^2 + H_k^v J_z^6 + H_{kj}^v J_z^4 J^2 + \dots ;$$

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, \quad J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2; \{A, B\} = AB + BA,$$

где  $J_x, J_y$  и  $J_z$  – операторы углового момента;  $E_v$  – колебательная энергия;  $A, B, C$  – вращательные,  $\Delta_k, \Delta_{jk}, \Delta_j, \delta_k, \delta_j, \dots$  – центробежные постоянные.

Некоторые уровни оказались возмущенными и были исключены из процедуры подгонки параметров гамильтониана (например, уровень [110]). Мы предполагаем, что эти уровни возмущены за счет сильных резонансных взаимодействий состояния (500) с состояниями (420), (340), (260), (071), которые не были учтены в наших расчетах. Полученные в результате решения обратной задачи параметры гамильтониана, а также 68%-е доверительные интервалы для них приведены в табл. 3.

Из табл. 2 видно, что согласие вычисленных и найденных из спектра энергетических уровней (5-й столбец таблицы) вполне удовлетворительное – стандартное отклонение составляет только  $0,013 \text{ см}^{-1}$ . В целом воспроизведение экспериментальных уровней характеризуется следующими соотношениями:

Таблица 3

Центр полосы, вращательные и центробежные постоянные колебательного состояния (500) молекулы  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ,  $\text{см}^{-1}$

Параметр	Величина	Параметр	Величина
$E$	12767,1201(60)	$\Delta_k 10^3$	2,299(30)
$A$	22,0137(17)	$\Delta_j 10^4$	3,275(28)
$B$	8,18388(57)	$\delta_k 10^3$	2,465(43)
$C$	5,90020(46)	$\delta_j 10^4$	1,018(28)
$\Delta_k 10^2$	1,1502(94)	$H_k 10^4$	1,88

$$\delta < 0,005 \quad 23,7\% \text{ всех уровней,}$$

$$0,005 \leq \delta < 0,01 \quad 25,4\%,$$

$$0,010 \leq \delta < 0,03 \quad 37,3\%,$$

$$0,030 \leq \delta < 0,05 \quad 13,6\%, \text{ где } \delta = |E_{\text{рас}} - E_{\text{экс}}|.$$

Центр полосы определен по двум переходам на уровень [000] и составил  $\nu_0 = 12767,1259 \pm 0,0060 \text{ см}^{-1}$ .

В последнее время появились высокоточные расчеты Партриджа и Швенке [7] энергетической структуры и вероятностей переходов для изотопических модификаций воды. Интересно провести сравнение колебательно-вращательных уровней энергии состояния (500), полученных в данной работе, с уровнями, предсказанными в [7]. Вычисления в [7] проведены вариационным методом на основе расчета *ab initio* функции потенциальной энергии с ее дальнейшим уточнением по данным банка спектральных данных HITRAN-92. В [7] сообщается, что разность между данными по положению центров линий, представленными в атласе HITRAN и рассчитанными авторами, составляла в среднем  $0,021 \text{ см}^{-1}$ . В табл. 2 в последнем столбце приведены разности между колебательно-вращательными уровнями, рассчитанными в [7] и определенными нами из спектра. Для ряда уровней эта разность достигает  $0,4 \text{ см}^{-1}$ , причем расчетные значения [7] превышают экспериментальные уровни, уменьшаясь с ростом квантового числа  $K_a$  до  $0,2 \text{ см}^{-1}$  (при  $K_a = 4$ ). Можно предположить, что наибольший вклад в ошибку данных [7] для состояния (500)  $\text{HD}^{16}\text{O}$  вносит ошибка расчета колебательной энергии (нулевой уровень  $J=0$ ), поэтому введение соответствующей поправки к вращательным подуровням энергии ( $J>0$ ) дает вполне удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Представленные в данной статье экспериментальные уровни энергии могут быть использованы для уточнения функции потенциальной энергии, представленной в [7].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты N 96-03-33801 и N 96-03-10043).

Авторы выражают благодарность О.В. Науменко и А.Д. Быкову за помощь в расчетах и полезные обсуждения результатов работы. Для идентификации линий использовалась экспертная система, разработанная А.П. Щербаковым.

1. Bykov A.D. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 153. P. 197–207.
2. Fair J.R., Votava O., Nesbitt D.J. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. N 1. P. 72–80.
3. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. Современные проблемы атмосферной оптики. Спектроскопия атмосферы. Т. 3. Л.: Гидрометеониздат, 1987. 247 с.
4. Lazarev V.V. et al. // SPIE. 1996. V. 3090. P. 245–248.
5. Щербаков А.П. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. N 8. С. 947–958.
6. Flaud J.-M. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 185. P. 211–221.
7. Partridge H., Schwenke D.W. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. N 11. P. 4618–4639.

Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск  
 Университет науки и технологии Китая, г. Хефэй

Поступила в редакцию  
 4 февраля 1998 г.

V.V. Lazarev, T.M. Petrova, L.N. Sinitisa, Qing-Shi Zhu, Jia-Xiang Han, Lu-Yuan Hao. **Absorption Spectrum of  $\text{HD}^{16}\text{O}$  in 0.7  $\mu\text{m}$  Region.**

The absorption spectrum of  $\text{HD}^{16}\text{O}$  has been investigated in 12700–12900  $\text{см}^{-1}$  region by the photo-acoustic spectrometer based on the Ti-Sapphire at the threshold absorption sensitivity  $10^{-8} \text{ см}^{-1}$ . The absorption lines of the  $5\nu_1$  band of  $\text{HD}^{16}\text{O}$  were assigned for the first time. 54 energy levels of the highly excited vibrational state (500) have been obtained with the uncertainty from 0.0003 to 0.0066  $\text{см}^{-1}$ . A set of the rotational and centrifugal constants has been determined.