

А.Д. Быков, О.В. Зотов, В.С. Макаров, О.В. Науменко

ПОЛОСА $\nu_2+\nu_3$ HD¹⁶O

Зарегистрирован с помощью Фурье спектрометра УФС-02 спектр поглощения изотопзамещенной модификации водяного пара — HD¹⁶O в диапазоне 5087...5279 см⁻¹ со спектральным разрешением 0,0098 см⁻¹ и точностью определения положения линий — не хуже 0,005 см⁻¹. Интерпретированы 103 линии полосы, образованной переходами на колебательное состояние (011); определены 72 уровня энергии до $J \leq 11$ и $K_a \leq 6$. Восстановлен из спектра набор вращательных и центробежных постоянных, воспроизводящих экспериментальные значения со средней точностью 0,0034 см⁻¹.

Изучение колебательно-вращательных спектров изотопных модификаций молекулы H₂O необходимо для определения констант внутримолекулярной потенциальной функции, функции дипольного момента, расчетов вклада слабых линий поглощения атмосферы в функцию пропускания в микроокнах относительной прозрачности.

Полоса поглощения $\nu_2+\nu_3$ является одной из наиболее сильных полос поглощения молекулы HD¹⁶O в области 2 мкм. Ранее эта полоса была исследована в [1] с помощью классического решетчатого спектрометра со спектральным разрешением 0,1–0,2 см⁻¹.

В данной статье заново проведены регистрация и теоретический анализ спектра поглощения HD¹⁶O около 1,9 мкм, определены колебательно-вращательные уровни энергии, вращательные, центробежные постоянные колебательного состояния (011).

Регистрация спектра проведена с помощью Фурье спектрометра УФС-02 с разрешением 0,0098 см⁻¹. Экспериментальный комплекс включает, кроме Фурье спектрометра, многоходовую газовую кювету Уайта с базой 125 см, измерительно-вычислительный комплекс ИВК-8. Общее давление смеси паров изотопных модификаций воды в кювете контролировалось с помощью масляного манометра, оно не превышало 14 Торр, длина оптического пути в кювете — 1005 см, точность определения положения линий — не хуже 0,005 см⁻¹.

Корпус Фурье спектрометра был невакуумизирован, поэтому узкие линии поглощения газового образца наблюдались на фоне широких линий поглощения атмосферы. Поскольку поглощение атмосферы в области 2 мкм обусловлено, в основном, водяным паром, то одновременное наблюдение линий исследуемой смеси и атмосферы позволило уверенно идентифицировать линии поглощения основной изотопной модификации — H₂¹⁶O. Кроме того, для определения линий НДО использовались данные работы [1].

В результате проведенного анализа к линиям поглощения НДО было отнесено 136 изолированных линий, они приведены в табл. 1. В первой графе дано значение центра в см⁻¹, во второй графе — измеренное поглощение в пике линии в процентах и в последних двух графах приведены вращательные квантовые числа J , K_a , K_c . «Звездочкой» отмечены линии, не использовавшиеся при определении уровней энергии.

Таблица 1

Линии поглощения полосы $\nu_2+\nu_3$ молекулы HD¹⁶O около 1,9 мкм

ν , см ⁻¹	S	J'	K _a '	K _c '	J''	K _a ''	K _c ''
5087,583	0,90	1	1	1	1	1	0
5087,882	0,60	4	2	3	4	2	2
5091,169	0,60	3	2	2	3	2	1
5092,602	1,00	2	2	1	2	2	0
5093,246	0,80	1	1	0	1	1	1
5093,402	0,80						
5094,628	0,20	6	3	4	6	3	3
5094,784	0,70	3	2	1	3	2	2
5096,085	0,50	5	3	3	5	3	2
5096,675	0,60	4	3	2	4	3	1

Продолжение табл. 1

ν , cm^{-1}	S	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''
5096,859	0,90	3	3	1	3	3	0
5096,930	0,80	3	3	0	3	3	1
5097,094	0,70	4	3	1	4	3	2
5097,727	0,40	5	3	2	5	3	3
5098,184	0,60	4	2	2	4	2	3
5098,828	0,30*	2	1	1	2	1	2
5101,495	0,15	7	4	4	7	4	3
5101,696	0,30	6	4	3	6	4	2
5101,781	0,30	5	4	2	5	4	1
5101,826	0,90	4	4	1	4	4	0
		4	4	0	4	4	1
5105,022	0,70	1	0	1	0	0	0
5107,142	0,20*	3	1	2	3	1	3
5107,192	0,10	8	5	4	8	5	3
5107,266	0,50	6	5	2	6	5	1
		6	5	1	6	5	2
5107,308	0,60	5	5	1	5	5	0
		5	5	0	5	5	1
5112,903	0,30	6	6	1	6	6	0
		6	6	0	6	6	1
5113,153	0,30	6	2	4	6	2	5
5116,198	0,30	3	1	2	3	0	3
5118,234	0,70	2	1	2	1	1	1
5120,057	1,00	2	0	2	1	0	1
5124,194	0,20	4	1	3	4	0	4
5124,467	0,90	2	1	1	1	1	0
5131,617	1,00	3	1	3	2	1	2
5132,241	0,15	4	2	2	4	1	3
5132,531	0,15	2	1	2	1	0	1
5132,622	0,15	5	2	3	5	1	4
5133,711	0,15	3	2	1	3	1	2
5134,235	1,00	3	0	3	2	0	2
5138,237	0,20	4	0	4	3	1	3
5139,307	0,80	3	2	2	2	2	1
5140,901	0,60	3	2	1	2	2	0
5141,340	1,00	3	1	2	2	1	1
5143,573	0,10	3	1	3	2	0	2
5144,543	1,00	4	1	4	3	1	3
5146,137	0,15						
5146,906	0,15						
5147,300	1,00	4	0	4	3	0	3
5147,843	0,20	3	2	2	3	1	3
5153,076	0,15	5	0	5	4	1	4
5153,607	0,15	4	1	4	3	0	3
5154,328	0,90	4	2	3	3	2	2
5157,890	0,90	4	1	3	3	1	2
5158,161	0,80	4	2	2	3	2	1
5159,310	0,90	5	0	5	4	0	4
5159,529	0,40	4	3	1	3	3	0
5159,550	0,10						

Продолжение табл. 1

ν , cm^{-1}	S	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''
5163,197	0,20	5	1	5	4	0	4
5166,636	0,20	6	0	6	5	1	5
5168,885	0,90	6	1	6	5	1	5
5168,983	0,85	5	2	4	4	2	3
5172,461	0,10	2	2	0	1	1	1
5172,805	0,20	6	1	6	5	0	5
5173,846	1,00	5	1	4	4	1	3
5175,005	0,60	5	3	3	4	3	2
5175,311	0,15	4	3	2	4	2	3
5175,711	0,60	5	3	2	4	3	1
5176,023	0,70	5	2	3	4	2	2
5179,714	0,30	5	4	2	4	4	1
5180,307	0,80	7	1	7	6	1	6
5181,378	0,90	7	0	7	6	0	6
5182,052	0,35	3	2	2	2	1	1
5183,189	0,90	6	2	5	5	2	4
5188,910	0,50	6	1	5	5	1	4
5190,628	0,70	6	3	4	5	3	3
5191,276	0,80	8	1	8	7	1	7
5191,844	0,30						
5191,908	0,90	8	0	8	7	0	7
5192,463	0,70	6	3	3	5	3	2
5194,031	0,80	6	2	4	5	2	3
5195,428	0,30	6	4	3	5	4	2
5195,512	0,35	6	4	2	5	4	1
5200,468	0,15	6	5	2	5	5	1
		6	5	1	5	5	0
5201,824	0,70	9	1	9	8	1	8
5202,181	0,60	9	0	9	8	0	8
5202,777	0,80	7	1	6	6	1	5
5209,964	0,70	8	2	7	7	2	6
5211,217	0,30	7	4	4	6	4	3
5211,495	0,15	7	4	3	6	4	2
5211,704	0,60	7	2	5	6	2	4
5211,990	0,50	10	1	10	9	1	9
5212,178	0,40	10	0	10	9	0	9
5214,830	0,15	4	2	2	3	1	3
5215,346	0,60	8	1	7	7	1	6
5215,404	0,15*	9	1	8	8	2	7
5221,235	0,40	8	3	6	7	3	5
5221,789	0,45	11	1	11	10	1	10
5221,887	0,45	11	0	11	10	0	10
5222,472	0,30	9	2	8	8	2	7
5222,593	0,25						
5226,798	0,40	9	1	8	8	1	7
5227,039	0,30	8	4	5	7	4	4
5228,184	0,45	8	3	5	7	3	4
5228,675	0,40*	8	2	6	7	2	5
5233,276	0,30 a	6	2	4	7	2	5

Продолжение табл. 1

ν , cm^{-1}	S	J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''
5234,393	0,30	10	2	9	9	2	8
5235,207	0,15						
5235,282	0,20	4	3	2	3	2	1
5235,537	0,10						
5235,558	0,50						
5237,506	0,30	10	1	9	9	1	8
5239,512	0,50 a	6	1	5	7	1	6
5240,925	0,40 a	7	0	7	8	0	8
5241,624	0,40 a	7	1	7	8	1	8
5245,754	0,50 a	6	2	5	7	2	6
5246,831	0,20	9	3	6	8	3	5
5253,576	0,30						
5256,610	0,50 a	6	0	6	7	0	7
5257,115	0,40 a	5	1	4	6	1	5
5257,771	0,40 a	6	1	6	7	1	7
5258,909	0,40						
5259,187	0,40 a	5	3	3	6	3	4
5259,347	0,20 a	3	1	2	4	2	3
5260,040	0,60						
5263,320	0,50 a	5	2	4	6	2	5
5271,112	0,35	4	4	1	3	3	0
5271,137	0,40	4	4	0	3	3	1
5271,467	0,50						
5271,859	0,60 a	5	0	5	6	0	6
5271,909	0,50						
5271,966	0,30						
5273,647	0,70 a	5	1	5	6	1	6
5273,827	0,30						
5274,763	0,50 a	4	2	2	5	2	3
5275,137	0,50						
5275,165	0,20 a	4	1	3	5	1	4
5278,926	0,50						

Примечание. Буква «а» (в строках) обозначает, что линия принадлежит полосе $2\nu_1$.

Таблица 2

Вращательные и центробежные постоянные состояния (011) HD^{16}O (cm^{-1})

$A = 24,30220_4 \pm 0,00035$	$E_V = 5089,5491_8 \pm 0,0012$	$B = 9,23234_2 \pm 0,00012$
	$C = 6,244093_4 \pm 0,000069$	
$\Delta_k = (2,1097_4 \pm 0,0028) \cdot 10^{-2}$	$\Delta_{jk} = (7,856_2 \pm 0,044) \cdot 10^{-4}$	
$\Delta_j = (4,1905_9 \pm 0,0079) \cdot 10^{-4}$	$\delta_k = (2,8899_2 \pm 0,0074) \cdot 10^{-8}$	
	$\delta_j = (1,5213_9 \pm 0,0046) \cdot 10^{-4}$	
	$H_k = (8,916_9 \pm 0,053) \cdot 10^{-5}$	
	$L_k = -3,1 \cdot 10^{-7}$	
	$P_k = 1,5 \cdot 10^{-9}$	

Примечание. Стандартное отклонение $\sigma = 0,0034 \text{ cm}^{-1}$.

Отнесение линий проводилось как с помощью данных работы [1], так и методом комбинационных разностей; для линий с $K_a > 4$ также использовались результаты расчетов центров и относительных интенсивностей после решения обратной задачи (определения вращательных и центробежных постоянных). В итоге к колебательно-вращательным переходам в полосе $\nu_2+\nu_3$ было отнесено 103 линии, 15 линий были интерпретированы как принадлежащие полосе $2\nu_1$.

Полоса поглощения $\nu_2+\nu_3$, является гибридной, то есть в ней наблюдаются как переходы типа «a», так и переходы типа «e». При анализе спектра было установлено, что переходы типа «e» слабее переходов типа «a» и интегральные интенсивности для них относятся как 13/100. Этот вывод согласуется с данными, приведенными в [1].

По результатам идентификации линий были определены 72 вращательных уровня энергии состояния (011) с $J \leq 11$ и $K_a \leq 6$, при этом уровни основного колебательного состояния рассчитывались с вращательными и центробежными постоянными из [2]. Экспериментальные уровни состояния (011) использовались в качестве исходных данных при решении обратной задачи.

Полученные из подгонки по методу наименьших квадратов спектроскопические постоянные состояния (011) приведены в табл. 2 вместе с 68%-ми доверительными интервалами; параметры без доверительных интервалов были фиксированы в процессе подгонки. Этот набор параметров обеспечивает восстановление исходных уровней со средней точностью $0,0034 \text{ см}^{-1}$. Ниже приведен статистический анализ отклонений эксперимента от расчета:

$$\Delta = |E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}|;$$

$$\Delta \leq 0,003 \text{ 71\% уровней}$$

$$0,003 < \Delta \leq 0,005 \text{ 19\% уровней}$$

$$0,005 < \Delta \leq 0,007 \text{ 7\% уровней}$$

$$0,007 < \Delta \leq 0,012 \text{ 3\% уровней.}$$

Параметры из табл. 2 использовались далее для расчета уровней энергии колебательного состояния (011) до $J \leq 12$ и $K_a \leq 8$, они представлены в табл. 3, где $\Delta E = E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}$, а N обозначает число линий, из которых был определен данный уровень. В скобках даны 68%-е доверительные интервалы для расчетных значений уровней. Вновь определенные экспериментальные уровни состояния (011) являются более точными, чем в [1]. Как показывает сравнение данных, экспериментальные уровни из [2], как правило, превышают наши значения на величины от $+0,05$ до $+0,60 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 3

Вращательные уровни энергии состояния (011) молекулы HDO для $J \leq 12$, $K_a \leq 8$ (см^{-1})

J	K_a	K_c	$E_{\text{расч}}$	$\Delta E \cdot 10^4$	N
0	0	0	5089,5491 (12)	—	—
1	0	1	5105,0239 (12)	—19	1
1	1	1	5120,0776 (10)	14	1
1	1	0	5123,0530 (10)	19	1
2	0	2	5135,5665 (10)	— 6	1
2	1	2	5148,0421 (9)	—16	2
2	1	1	5156,9612 (9)	18	1
2	2	1	5201,8685 (9)	34	1
2	2	0	5202,2654 (9)	46	1
3	0	3	5180,4125 (9)	—35	1
3	1	3	5189,7438 (8)	6	2
3	1	2	5207,5268 (9)	— 9	2
3	2	2	5248,2337 (8)	0	4
3	2	1	5250,1687 (7)	26	3
3	3	1	5329,9216 (11)	—116	1
3	3	0	5329,9549 (11)	—19	1
4	0	4	5238,6315 (8)	—31	2
4	1	4	5244,9350 (8)	0	2
4	1	3	5274,3501 (10)	3	2
4	2	3	5309,7120 (7)	39	2
4	2	2	5315,2241 (7)	6	4
4	3	2	5392,3501 (9)	—11	3
4	3	1	5392,5801 (9)	8	2
4	4	1	5504,1588 (12)	6	2

Продолжение табл. 3

J	K_a	K_c	$E_{\text{расч}}$	$\Delta E \cdot 10^4$	N
4	4	0	5504,1612 (12)	-36	2
5	0	5	5309,4581 (8)	38	2
5	1	5	5313,3513 (8)	17	1
5	1	4	5356,8307 (11)	-17	1
5	2	4	5386,0195 (7)	44	1
5	2	3	5397,8594 (10)	-14	2
5	3	3	5470,4940 (9)	-10	2
5	3	2	5471,3909 (9)	-9	2
5	4	2	5582,0395 (9)	14	2
5	4	1	5582,0601 (9)	-	
5	5	1	5723,2708 (17)	61	1
5	5	0	5723,2710 (17)	60	1
6	0	6	5392,5047 (9)	-37	1
6	1	6	5394,7480 (10)	15	2
6	1	5	5454,1426 (12)	23	1
6	2	5	5476,8185 (8)	64	1
6	2	4	5498,0283 (12)	-3	1
6	3	4	5564,2942 (9)	-21	2
6	3	3	5566,8716 (9)	3	1
6	4	3	5675,6695 (9)	-15	2
6	4	2	5675,7701 (9)	-1	1
6	5	2	5816,4351 (13)	-1	2
6	5	1	5816,4366 (13)	-16	2
6	6	1	5985,6944 (24)	-4	1
6	6	0	5985,6944 (24)	-4	1
7	0	7	5487,6924 (11)	5	1
7	1	7	5488,9224 (11)	-4	1
7	1	6	5565,2845 (11)	-16	1
7	2	6	5581,7361 (9)		
7	2	5	5615,2602 (14)	-52	1
7	3	5	5673,5946 (9)		
7	3	4	5679,6164 (10)		
7	4	4	5785,1030 (11)	24	2
7	4	3	5785,4616 (11)	33	1
7	5	3	5925,2491 (16)		
7	5	2	5925,2582 (16)		
7	6	2	6094,0076 (28)		
7	6	1	6094,0077 (28)		
7	7	1	6289,9240 (145)		
7	7	0	6289,9240 (145)		
8	0	8	5595,0693 (11)	-4	1
8	1	8	5595,7209 (12)	1	1
8	1	7	5689,2652 (11)	-22	1
8	2	7	5700,3897 (10)	12	1
8	2	6	5748,8138 (18)		
8	3	6	5798,1415 (10)	-25	1
8	3	5	5810,1419 (15)	30	1
8	4	5	5910,3566 (15)	53	1
8	4	4	5911,3909 (14)		

Продолжение табл. 3

<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>E_{расч}</i>	$\Delta E \cdot 10^4$	<i>N</i>
8	5	4	6049,7606 (24)	-76	1
8	5	3	6049,7992 (23)		
8	6	3	6217,8547 (44)		
8	6	2	6217,8554 (41)		
8	7	2	6413,2291 (154)		
8	7	1	6413,2292 (154)		
8	8	1	6634,7751 (513)		
8	8	0	6634,7751 (513)		
9	0	9	5714,6958 (11)	1	1
9	1	9	5715,0327 (11)	-27	1
9	1	8	5825,3613 (13)	-13	1
9	2	8	5832,4140 (13)	40	1
9	2	7	5897,7638 (26)		
9	3	7	5937,5965 (14)		
9	3	6	5958,6233 (29)	17	1
9	4	6	6051,3843 (21)		
9	4	5	6053,9295 (24)		
9	5	5	6190,0128 (34)		
9	5	4	6190,1438 (34)		
9	6	4	6357,2553 (58)		
9	6	3	6357,2588 (59)		
9	7	3	6551,9463 (168)		
9	7	2	6551,9463 (168)		
9	8	2	6772,8894 (525)		
9	8	1	6772,8894 (525)		
10	0	10	5846,6081 (12)	-31	1
10	1	10	5846,7793 (12)	6	1
10	1	9	5973,2449 (19)	-49	1
10	2	9	5977,4857 (19)	32	1
10	2	8	6061,0415 (41)		
10	3	8	6091,5618 (24)		
10	3	7	6124,7549 (55)		
10	4	7	6208,0562 (35)		
10	4	6	6213,5613 (43)		
10	5	6	6346,0338 (50)		
10	5	5	6346,4110 (51)		
10	6	5	6512,2284 (79)		
10	6	4	6512,2420 (79)		
10	7	4	6706,0702 (189)		
10	7	3	6706,0705 (189)		
10	8	3	6926,2845 (541)		
10	8	2	6926,2845 (541)		
11	0	11	5990,8162 (20)	-2	1
11	1	11	5990,9022 (20)	27	1
11	1	10	6132,8890 (31)		
11	2	10	6135,3384 (31)		
11	2	9	6237,5240 (60)		
11	3	9	6259,6084 (41)		
11	3	8	6307,8249 (92)		

Продолжение табл. 3

J	K_a	K_c	$E_{\text{расч}}$	$\Delta E \cdot 10^4$	N
11	4	8	6380,1490 (56)		
11	4	7	6390,7950 (78)		
11	5	7	6517,8212 (73)		
11	5	6	6518,7764 (75)		
11	6	6	6682,7897 (106)		
11	6	5	6682,8341 (106)		
11	7	5	6875,5928 (216)		
11	7	4	6875,5940 (216)		
11	8	4	7094,0343 (563)		
11	8	3	7094,9343 (563)		
12	0	12	6147,3114 (37)		
12	1	12	6147,3543 (37)		
12	1	11	6304,3915 (48)		
12	2	11	6305,7549 (48)		
12	2	10	6426,2202 (83)		
12	3	10	6441,3073 (65)		
12	3	9	6506,8694 (141)		
12	4	9	6567,3489 (87)		
12	4	8	6585,9675 (134)		
12	5	8	6705,3237 (107)		
12	5	7	6707,4967 (113)		
12	6	7	6868,9472 (141)		
12	6	6	6869,0747 (141)		
12	7	6	7060,5021 (250)		
12	7	5	7060,5065 (250)		
12	8	5	7278,8073 (593)		
12	8	4	7278,8074 (593)		

Табл. 3 позволяет судить о предсказательной способности полученных спектроскопических постоянных, поскольку в ней приведены и расчетные значения уровней, не участвовавших в подгонке. Можно видеть, что максимальная оценка ошибки расчета для всех уровней не превосходит $0,05 \text{ cm}^{-1}$.

1. Benedict W.S., Gailar N., Plyler E.K. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 1139.
2. Papineau N., Camy-Peyret C., Flaud J.M., Guelachvili G. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 92. P. 451.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР, Томск
Государственный институт прикладной оптики, Казань

Поступила в редакцию
26 августа 1991 г.

A. D. Bykov, O. V. Zotov, V. S. Makarov, O. V. Naumenko. **The HD¹⁶O $\nu_2+\nu_3$ Absorption Band.**

The HD¹⁶O $\nu_2+\nu_3$ absorption band has been analyzed in 5087...5279 cm^{-1} region using Fourier-Transform spectrometer UFS-02 with resolution of $0,0098 \text{ cm}^{-1}$. 103 $\nu_2+\nu_3$ lines have been identified and 72 energy levels up to $J \leq 11$ and $K_a \leq 6$ have been deduced. The precise set of rotational and centrifugal constants of (011) vibrational state has been determined.