

А.Д. Быков, О.В. Зотов, М.Р. Камалов, В.С. Макаров, О.В. Науменко

АНАЛИЗ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ $\nu_2 + \nu_3$ МОЛЕКУЛЫ H_2^{17}O

Зарегистрирован на Фурье-спектрометре УФС-02 спектр поглощения смеси паров H_2^{16}O , H_2^{18}O и H_2^{17}O в области 1,9 мкм с точностью определения положения линий $0,005 \text{ см}^{-1}$. Проведен анализ спектра, для колебательного состояния (011) определены колебательно-вращательные уровни энергии, вращательные и центробежные постоянные.

Изучение спектров поглощения изотопозамещенной молекулы H_2^{17}O , так же как и других изотоппроизводных воды — молекул H_2^{18}O и НДО, представляет интерес для решения ряда задач атмосферной оптики, поскольку даже при относительно небольшой концентрации этого изотопа в атмосфере (0,00037) его линии могут повлиять на поглощение в окнах и микроокнах прозрачности. По этой причине спектральные характеристики линий H_2^{17}O занесены в атласы параметров линий поглощения атмосферы [1].

Спектры поглощения H_2^{17}O изучены недостаточно подробно. Так, вращательный спектр исследовался в [2], полоса поглощения ν_2 — в [3], полосы $2\nu_2$, ν_1 , ν_3 , образованные переходами на состояния первой триады взаимодействующих колебательных состояний, — в [4]. Колебательно-вращательные уровни энергии, принадлежащие второй триаде, определялись из анализа спектра в области 1,9 мкм в [5]. Спектр поглощения в области 1,4 мкм и уровни энергии для состояний (200), (101) исследовались в [6]. Спектры поглощения H_2^{17}O в [5, 6] регистрировались на классическом спектрометре с дифракционной решеткой со спектральным разрешением $0,05...0,07 \text{ см}^{-1}$.

В данной статье заново проведена регистрация спектра паров H_2^{17}O около 1,9 мкм с более высоким разрешением на высокоточном Фурье-спектрометре. Выполнен теоретический анализ спектра.

1. Измерения спектров поглощения осуществлялись при комнатной температуре 295 К на экспериментальной установке [7], включающей в себя Фурье-спектрометр УФС-02, многоходовую газовую кювету Уайта с базой 125 см, измерительно-вычислительный комплекс ИВК-8. Для получения в кювете заданной концентрации паров H_2^{17}O использовался образец, поставляемый В/О «Изотоп», представляющий собой обогащенную изотопами ^{17}O и ^{18}O смесь H_2^{16}O , H_2^{17}O и H_2^{18}O с содержанием основного вещества 99,99%. Поэтому линии поглощения паров H_2^{17}O регистрировались на фоне линий основной изотопной модификации и изотопа H_2^{18}O , что позволило дополнительно определить точность измерения положения линий H_2^{17}O посредством сопоставления измеренных центров линий с литературными данными.

Общее давление смеси паров H_2^{17}O , H_2^{18}O и H_2^{16}O в кювете контролировалось с помощью масляного манометра и составило величину от 1130 до 2132 Па, а оптический путь в кювете — 1005 см. Измерения выполнены с разрешением $0,02 \text{ см}^{-1}$, точность определения положения линий — лучше $0,005 \text{ см}^{-1}$. Всего в зарегистрированном спектре в области $5140...5440 \text{ см}^{-1}$ обнаружена 241 линия, из них к линиям поглощения H_2^{17}O отнесены 74 линии.

2. Идентификация линий в спектре осуществлялась следующим образом. Для отнесения линий основной изотопной модификации использовались как атмосферные спектры, так и данные [5]. Для идентификации линий поглощения H_2^{18}O использовались результаты [5, 8], линий H_2^{17}O — спектры, приведенные в [5], и результаты расчета частот переходов после решения обратной задачи.

В результате проведенной идентификации линий были заново определены 45 уровней энергии для колебательного состояния (011) H_2^{17}O ($\text{до } J \leq 9$ и $K_a \leq 5$) и 2 уровня энергии состояния (110). Эти данные, а также разности $\Delta = E_{\text{расч}} - E_{\text{эксп}}$ представлены в табл. 1.

3. При решении обратной задачи для колебательных состояний второй триады необходимо учитывать резонансы Кориолиса между (011) и (110), (011) и (030), резонанс Ферми между (110) и (030). Уровни энергии, колебательно-вращательные функции определяются, как известно, при диагонализации эффективного вращательного гамильтониана, учитывающего указанные выше случайные резонансы:

$$H = \sum_{v, v''=5, 6, 7} |v\rangle H_{vv''} \langle v''|; \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
H_{v^v} &= E_v + \left(A^v + \frac{B^v + C^v}{2} \right) J_z^2 + \frac{B^v + C^v}{2} J^2 - \Delta_k^v J_z^4 - \Delta_{jk}^v J_z^2 J^2 - \Delta_j^v J^4 + \\
&+ H_k^v J_z^6 + H_{kj}^v J_z^4 J^2 + H_j^v J^6 + L_k^v J_z^8 + \frac{B^v - C^v}{2} J_{xy}^2 - \delta_k^v \{J_z^2, J_{xy}^2\} - 2\delta_j^v J^2 J_{xy}^2 + h_k^v \{J_z^4, J_{xy}^2\}; \\
H_{56} &= F_0^{5j} + F_k^{56} J_z^2 + F_j^{56} J^2 + F_{xy}^{56} J_{xy}^2; \\
H_{57} &= C_{xz}^{57} \{J_x, J_z\}, \quad H_{67} = C_{xz}^{67} \{J_x, J_z\}; \\
5 &\equiv (030), \quad 6 \equiv (110), \quad 7 \equiv (011)
\end{aligned} \tag{2}$$

В формулах (1) и (2) все обозначения стандартные.

Таблица 1

Уровни энергии состояний (011) и (110) H_2^{17}O (в см^{-1})

J	K_a	K_c	$E_{\text{экс}}$	$\Delta \cdot 10^3$	J	K_a	K_c	$E_{\text{экс}}$	$\Delta \cdot 10^3$
Состояние (011)									
0	0	0	5320,251	-1	5	0	5	5640,474	3
1	0	1	5343,830	1	5	1	5	5641,863	3
1	1	1	5358,540	-1	5	1	4	5720,291	8
1	1	0	5364,145	8	5	2	4	5737,992	1
2	0	2	5389,634	-1	5	3	3	5833,784	3
2	1	2	5400,130	1	5	4	2	5949,003	-1
2	1	1	5416,936	-7	6	0	6	5759,136	-3
2	2	1	5460,569	-1	6	1	6	5759,752	-1
2	2	0	5461,891	1	6	2	5	5873,572	10
3	0	3	5455,402	1	6	2	4	5927,421	5
3	1	3	5461,778	1	6	3	3	5989,918	-4
3	1	2	5495,012	-4	6	4	2	6095,374	1
3	2	2	5533,090	3	6	5	1	6236,217	0
3	2	1	5538,024	-1	7	0	7	5895,386	-4
3	3	1	5617,254	0	7	1	7	5895,645	4
3	3	0	5617,458	1	7	2	6	6028,549	2
4	0	4	5539,244	4	7	3	5	6143,560	0
4	1	4	5541,939	-3	8	0	8	6049,336	-11
4	1	3	5596,874	-5	8	1	7	6199,267	-5
4	2	2	5641,293	-9	8	2	6	6306,227	0
4	3	2	5713,558	-2	9	1	9	6221,047	8
4	3	1	5714,912	-2	Состояние (110)				
4	4	1	5828,074	1	3	3	0	5528,932	-1
4	4	0	5828,101	0	4	3	1	5622,624	-2

Поскольку при анализе спектра определяются в достаточном для решения обратной задачи количестве только уровни состояния (011), то при учете резонансных взаимодействий необходимы весьма точные оценки вращательных, центробежных постоянных для двух других колебательных состояний, а также параметров, определяющих резонансные взаимодействия.

Спектроскопические постоянные состояний (011), (110) и (030) H_2^{17}O (в см^{-1})

Параметр	(011)		(110)	(030)
	Расчет	Из решения обратной задачи	Расчет	Расчет
E	5320,253	5320,25011 ₉ (72)	5218,720	4666,057
A	29,3372	29,342590 ₆ (99)	29,9575	41,8093
B	14,6108	14,608663 ₅ (56)	14,4756	14,9726
C	8,9743	8,976829 ₃ (31)	8,9312	8,8135
$\Delta_k \cdot 10^2$	4,838	4,92889 ₂ (58)	5,230	24,047
$-\Delta_{Jk} \cdot 10^3$	7,474	7,6003 ₅ (28)	7,370	13,745
$\Delta_J \cdot 10^3$	1,427	1,43497 ₄ (32)	1,429	1,716
$\delta_k/10^3$	3,269	3,2188 ₄ (52)	3,735	14,599
$\delta_J \cdot 10^4$	6,008	5,6236 ₆ (27)	5,936	7,452
$H_k \cdot 10^4$	2,342	2,6038 ₉ (27)	2,983	41,890
$-H_{kJ} \cdot 10^5$	3,519	фикс.	3,265	6,933
$H_J \cdot 10^7$	5,962	фикс.	11,164	0
$h_k \cdot 10^5$	6,409	5,619 ₁ (40)	7,863	19,045
$-L_k \cdot 10^6$	0,880	фикс.	1,196	63,060
$C_{xz}^{(011)-(030)} = -0,1442$, $C_{xz}^{(011)-(110)} = -0,29847$ ₉ (23), $F_0^{(110)-(030)} = 70,98$,				
$F_k^{(110)-(030)} = -0,363$				

Примечание. В скобках приведены 68%-е доверительные интервалы в единицах последних значащих цифр.

Такие оценки были получены с помощью изотопического соотношения типа известного правила Фрэля – Рао [9]:

$$A_{17} = (A_{18} - A_{16}) \cdot k + A_{16}, \quad (3)$$

где постоянная $k = 0,52977$ была определена по уровням 101 колебательного состояния (011) H_2^{16}O , H_2^{17}O и H_2^{18}O . В (3) через A_{17} , A_{18} и A_{16} обозначены параметры гамильтониана (1), (2) для изотопных модификаций воды. По формуле (3) были рассчитаны параметры гамильтониана второй триады H_2^{17}O , необходимые исходные данные (то есть постоянные A_{18} и A_{16}) имеются в [8] и [10]. Оценки вращательных, центробежных и резонансных постоянных, параметров E_v приведены в табл. 2 в графе «Расчет».

Необходимо отметить, что полученные таким способом оценки оказываются достаточно корректными – проведенный расчет уровней энергии из табл. 1 дал среднюю ошибку восстановления $\sim 0,06 \text{ см}^{-1}$. Этот набор постоянных использовался далее как начальное приближение для решения обратной задачи. Постоянные гамильтониана, определенные из подгонки по методу наименьших квадратов к уровням колебательных состояний (011) и (110) из табл. 1, и 68%-е доверительные интервалы для них приведены в табл. 2.

При решении обратной задачи все постоянные для (110) и (030), резонансные постоянные C_{xz}^{57} , F_o^{56} , F_k^{56} , постоянные H_k , H_J , L_k для состояния (011) были фиксированы при начальных значениях. Это позволило учесть влияние резонансов и высоких центробежных постоянных при расчете уровней энергии колебательного состояния (011).

Набор параметров из табл. 2 описывает колебательно-вращательные уровни энергии на уровне точности эксперимента – стандартное отклонение составляет $0,0048 \text{ см}^{-1}$. Разности $\delta = |E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}|$ распределены следующим образом:

$$\delta \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} - 85\% \text{ уровней,}$$

$$5 \cdot 10^{-3} < \delta \leq 11 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} - 15\% \text{ уровней.}$$

В результате регистрации и анализа спектра H_2^{17}O определены с лучшей, чем в [5], точностью уровни колебательного состояния (011). В частности, можно отметить, что уровни 441, 440, 542 приведены в [5] с ошибкой от $0,03 \text{ см}^{-1}$ до $0,07 \text{ см}^{-1}$, уровни 414, 423 — неправильные.

Полученные нами уровни энергии, параметры эффективного гамильтониана в дальнейшем могут быть использованы для определения параметров линий поглощения молекулы H_2^{17}O в районе $1,9 \text{ мкм}$.

1. Зуев В.Е., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н. Спектроскопия атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. 247 с.
2. Кургё Е. // *J. Mol. Spectrosc.* 1981. V. 88. P. 167–174.
3. Быков А.Д., Савелиев В.Н., Улеников О.Н. // *J. Mol. Spectrosc.* 1986. V. 118. P. 313–315.
4. Саму-Пейрет С., Флауд Ж.-М., Тох Р.А. // *J. Mol. Spectrosc.* 1981. V. 87. P. 233–241.
5. Toth R.A., Flaud J.-M., Samu-Peyret C. // *J. Mol. Spectrosc.* 1977. V. 67. P. 185–205.
6. Ibid. P. 206–218.
7. Зотов О.В., Макаров В.С., Москаленко Н.И. и др. // Труды VII Всесоюз. симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Ч. II. Томск. 1986.
8. Chevillard J.-P., Mandin J.-Y., Flaud J.-M., Samu-Peyret C. // *Can. J. Phys.* 1985. V. 63. P. 1112–1127.
9. Fraley Ph.E., Rao Narahari // *J. Mol. Spectrosc.* 1969. V. 29. P. 12–347.
10. Саму-Пейрет С., Флауд Ж.-М. // *J. Mol. Spectrosc.* 1976. V. 59. P. 327–337.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,
Томск

Поступила в редакцию
23 января 1990 г.

A.D. Bykov, M.R. Kamalov, V.S. Makarov, O.V. Naumenko, O.V. Zotov.
Analysis of the $\nu_2+\nu_3$ Absorption Band of H_2^{17}O Molecule.

Using the Fourier spectrometer UFS-02 the absorption spectra of H_2^{16}O , H_2^{18}O and H_2^{17}O were recorded in the region of $1.9 \text{ }\mu\text{m}$. The accuracy of line centers position measurements was about 0.005 cm^{-1} . The analysis of the spectrum made for the vibrational state (011) allowed us to determine the vibration-rotation energy levels, as well as the rotational and centrifugal constants.