

А.Д. Быков, Т.М. Кадошникова, Г.Е. Сабинина, В.И. Сердюков, Л.Н. Синица

### ПОЛОСА $3\nu_3$ МОЛЕКУЛЫ $\text{HD}^{16}\text{O}$

Зарегистрирован спектр поглощения  $\text{HD}^{16}\text{O}$  в диапазоне  $10280\text{--}10770\text{ см}^{-1}$  на внутривиброатомном спектрометре с лазером на  $\text{LiF: F}_2^+$ -центрах окраски. При идентификации линий определены уровни энергии состояния 003, решена обратная задача, определены вращательные и центробежные постоянные.

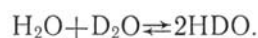
Интерес, проявляемый к исследованию спектров высокого разрешения молекулы  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , обусловлен рядом причин. Во-первых, пары  $\text{HD}^{16}\text{O}$  присутствуют в атмосфере и вносят заметный вклад в поглощение в средней ИК-области. Во-вторых, колебательно-вращательные спектры изотопных модификаций воды представляют дополнительную информацию, необходимую для восстановления параметров внутримолекулярной потенциальной функции, дипольного момента молекулы. И наконец, молекула  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , как и другие изотопмеры воды, принадлежит классу легких асимметричных волчков, имеющих ряд особенностей в энергетическом спектре, и изучение ее высоковозбужденных вращательных и колебательных состояний необходимо для теоретического анализа влияния внутримолекулярных взаимодействий на формирование спектра.

Спектры поглощения  $\text{HD}^{16}\text{O}$  достаточно подробно изучены в микроволновой, далекой и средней ИК-области, уровни энергии, вращательные и центробежные постоянные представлены в [1–10] для состояний с энергией меньше  $9300\text{ см}^{-1}$ . В данной работе приводятся результаты регистрации и анализа спектра поглощения в области  $0,94\text{ мкм}$ .

1. Для регистрации спектра поглощения использовался внутривиброатомный спектрометр на основе  $\text{LiF: F}_2^+$ -лазера. Резонатор лазера состоял из плоского (коэффициент отражения 90%) и сферического (коэффициент отражения 99,9%) зеркал, дисперсионной призмы. Использовался активный элемент — кристалл  $\text{LiF: F}_2^+$  размерами  $4\times 10\times 10\text{ мм}$ , общая длина резонатора 60 см. Накачка  $\text{LiF: F}_2^+$ -лазера осуществлялась по продольной схеме излучением рубинового лазера (длительность квазинепрерывной генерации 900 мкс, энергия 3 Дж). Излучение накачки фокусировалось на кристалл с помощью линзы с фокусным расстоянием 20 см. Получена квазинепрерывная генерация длительностью 400 мкс, что обеспечивает чувствительность  $10^{-7}\text{ см}^{-1}$ . Для устранения поглощения линиями атмосферы применялся вакуумизированный резонатор.

Регистрация спектра генерации лазера осуществлялась спектрографом, собранным на базе автоколлимационной камеры УФ-90 и дифракционной решетки 300 штр/мм. Обратная линейная дисперсия составила  $0,1\text{ нм/мм}$ , спектральное разрешение  $0,05\text{ см}^{-1}$ .

Первоначально были зарегистрированы в области  $0,94\text{ мкм}$  и интерпретированы спектры поглощения  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ . Молекула  $\text{HDO}$  не может регистрироваться независимо, поскольку всегда существует равновесная смесь трех изотопов водяного пара:



Поэтому нами регистрировался спектр поглощения равновесной смеси  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$  (общее давление 10 торр, температура 296 К), а присутствующие в спектре линии поглощения основной модификации использовались в качестве реперных, относительно которых положение центров линий  $\text{HDO}$  измерялось с погрешностью менее  $0,05\text{ см}^{-1}$ .

2. Анализ спектра, идентификация линий проводились следующим образом. Предварительно были проведены оценки интегральных интенсивностей, центров полос, вращательных постоянных  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  для полос, попадающих в исследуемый диапазон. Для этого использовались изотопические соотношения [11], оценки ангармонических [12], колебательно-вращательных [13] постоянных, интегральные интенсивности некоторых полос  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Для расчета центров полос несимметричной модификации предварительно решалась обратная колебательная задача по имеющимся в литературе экспериментальным данным для 13 полос по методу, изложенному в [12]. Для предварительного расчета вращательных постоянных  $\text{HD}^{16}\text{O}$  анализировались имеющиеся в литературе данные по колебательно-вращательным уровням энергии молекулы. Для ряда состояний вращательные постоянные не определены, в этом случае решалась обратная задача с уровнями до  $J \leq 3$  и находились значения колебательной энергии, постоянных A, B, C,  $\Delta_K$ . Далее по методу наименьших квадратов, так же как это проведено в [13] для основной модификации, находились колебательно-вращательные постоянные, определяющие зависимость вращательных постоянных от колебательных квантовых чисел. Найденные значения использовались для оценок спектроскопических параметров  $\text{HD}^{16}\text{O}$ .

Вращательные и центробежные постоянные состояния 003 HD<sup>16</sup>O (в см<sup>-1</sup>)

Параметр	Значения постоянных	Доверительный интервал
$E$	10631,587 <sub>29</sub>	0,021
$A$	20,5571 <sub>15</sub>	0,0057
$B$	9,0647 <sub>63</sub>	0,0014
$C$	6,1682 <sub>54</sub>	0,0010
$\Delta_K \cdot 10^2$	6,815 <sub>92</sub>	0,039
$\Delta_{JK} \cdot 10^3$	1,01 <sub>67</sub>	0,11
$\Delta_J \cdot 10^4$	3,371 <sub>03</sub>	0,087
$\delta_K \cdot 10^3$	3,508 <sub>56</sub>	0,087
$\delta_J \cdot 10^4$	1,023 <sub>85</sub>	0,044
$H_K \cdot 10^3$	4,5671 <sub>42</sub>	0,0075
$H_{KJ} \cdot 10^6$	-7,1 <sub>89</sub>	3,3
$H_{JK} \cdot 10^6$	2,81 <sub>43</sub>	0,50
$H_J \cdot 10^8$	8,7 <sub>78</sub>	2,7
$h_K \cdot 10^4$	2,387 <sub>36</sub>	0,075

Результаты предварительных расчетов позволили определить положение и относительные силы линий в спектре. В исследуемый диапазон 10280...10770 см<sup>-1</sup> попадают линии четырех полос HD<sup>16</sup>O. Это переходы с основного состояния на состояния 003, 211, 131 и 051. Линии поглощения D<sub>2</sub><sup>16</sup>O могут принадлежать трем полосам, соответствующим переходам на 103, 202, 301. Кроме того, в этот же диапазон попадают линии полос  $\nu_1+2\nu_3$ ,  $2\nu_1+\nu_3$ ,  $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$  основного изотопа.

Наиболее сильной полосой молекулы D<sub>2</sub><sup>16</sup>O в указанном спектральном районе является полоса  $3\nu_1+\nu_3$  с центром 10371 см<sup>-1</sup>, полоса  $3\nu_1+\nu_3$  на порядок слабее, полоса  $2\nu_1+2\nu_3$  еще слабее. Наиболее сильными полосами HD<sup>16</sup>O являются  $3\nu_3$  и с центром 10623 см<sup>-1</sup> и  $2\nu_1+\nu_2+\nu_3$  около 10399 см<sup>-1</sup>, линии полос  $\nu_1+3\nu_2+\nu_3$ ,  $5\nu_2+\nu_3$  очень слабые и, по-видимому, в спектре не проявляются. Таким образом, в спектрах исследуемых образцов в диапазоне 10280...10770 см<sup>-1</sup> следует в первую очередь интерпретировать линии полосы  $3\nu_3$  HD<sup>16</sup>O.

Идентификация линий проводилась методом комбинационных разностей нижнего состояния. Уровни энергии основного колебательного состояния рассчитывались по спектроскопическим параметрам из [1]. Одновременно с идентификацией линий решалась обратная задача, уточнялись вращательные и центробежные постоянные состояния 003 HD<sup>16</sup>O, что позволяло более точно оценить положение линий с большими значениями квантового числа углового момента в спектре и контролировать отнесение линий. По результатам идентификации определялись энергетические уровни как среднее арифметическое по нескольким линиям, а также среднеквадратическая ошибка.

3. В результате анализа спектра найдено 111 уровней энергии для состояния 003 HD<sup>16</sup>O, соответствующих  $J \leq 15$  и  $K_a \leq 6$ , с точностью от 0,01 до 0,06 см<sup>-1</sup>, причем для большинства уровней среднеквадратическая ошибка не превышает 0,03 см<sup>-1</sup>. Как правило, уровень определялся по трем-четырем линиям, в отдельных случаях по шести. При этом использовались только те линии поглощения HD<sup>16</sup>O, центры которых не перекрываются с линиями основной изотопной модификации.

Предварительный анализ показал, что колебательное состояние 003 является изолированным и возможными резонансами можно пренебречь. Действительно, ближайшие по значению колебательной энергии состояния молекулы 211 и 131 (отстоящие от 003 более чем на 150 см<sup>-1</sup>) дают большое суммарное изменение колебательных квантовых чисел, так что ведущие члены недиагонального матричного элемента, который мог бы вызвать резонанс, определяются пентичными и секстичными ангармоническими постоянными. В то же время матричные элементы, соответствующие резонансам Кориолиса и Ферми, связывают с исследуемыми состояниями, отстоящими на 700 и более обратных сантиметров. Вследствие этого для определения вращательных и центробежных постоянных использовалась безрезонансная модель — гамильтониан Уотсона [14]:

$$H = E + \left( A - \frac{B+C}{2} \right) J_z^2 + \frac{B+C}{2} J^2 + \frac{B-C}{2} J_{xy}^2 - \Delta_K J_z^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \\ - \Delta_J (J^2)^2 - \delta_K \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} - 2\delta_J J^2 J_{xy}^2 + H_K J_z^6 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_{JK} (J^2)^2 J_z^2 + H_J (J^2)^3 + h_K \{ J_z^4, J_{xy}^2 \},$$

где

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

Уровни энергии состояния 003 HD<sup>16</sup>O (в см<sup>-1</sup>)

<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>E<sub>эксп</sub></i>	<i>E<sub>выч</sub></i>	<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>E<sub>эксп</sub></i>	<i>E<sub>выч</sub></i>
0	0	0	10631,65	10631,59	5	1	4	10890,05	10890,06
1	0	1	10646,87	10646,82	5	2	4	10909,27	10909,22
1	1	1	10658,17	10658,25	5	2	3	10922,89	10922,76
1	1	0	10661,04	10661,13	5	3	3	10976,11	10976,09
2	0	2	10676,82	10676,79	5	3	2	10977,52	10977,46
2	1	2	10685,74	10685,82	5	4	2	11069,05	11068,99
2	1	1	10694,40	10694,47	5	4	1	11069,05	11069,03
2	2	1	10728,23	10728,21	5	5	1	11211,62	11211,64
2	2	0	10728,72	10728,69	5	5	0	11211,62	11211,65
3	0	3	10720,64	10720,61	6	0	6	10927,12	10927,11
3	1	3	10726,82	10726,89	6	1	6	10928,16	10928,25
3	1	2	10744,09	10744,11	6	1	5	10984,63	10984,59
3	2	2	10773,92	10773,85	6	2	5	10998,26	10998,23
3	2	1	10776,22	10776,18	6	2	4	11021,88	11021,82
3	3	1	10837,36	10837,38	6	3	4	11068,64	11068,64
3	3	0	10837,38	10837,43	6	3	3	11072,52	11072,49
4	0	4	10777,37	10777,30	6	4	3	11161,56	11161,53
4	1	4	10781,13	10781,16	6	4	2	—	11161,71
4	1	3	10809,54	10809,56	6	5	2	11303,62	11303,58
4	2	3	10834,33	10834,30	6	5	1	11303,63	11303,58
4	2	2	10840,83	10840,78	6	6	1	11540,27	11540,21
4	3	2	10898,93	10898,97	6	6	0	11540,27	11540,21
4	3	1	10899,35	10899,33	7	0	7	11020,10	11020,06
4	4	1	—	10992,12	7	1	7	11020,60	11020,63
4	4	0	—	10992,12	7	1	6	11091,99	11092,02
5	0	5	10846,25	10846,20	7	2	6	11100,96	11100,89
5	1	5	10848,30	10848,36	7	2	5	11137,26	11137,26
7	3	5	11176,30	11176,39	9	5	5	11673,28	11673,20
7	3	4	11184,94	11185,09	9	5	4	11673,49	11673,40
7	4	4	11269,67	11269,82	10	0	10	11371,68	11371,66
7	4	3	11270,47	11270,46	10	1	10	11371,68	11371,73
7	5	3	11410,94	11411,08	10	1	9	11485,45	11485,41
7	5	2	11410,96	11411,10	10	2	9	11487,00	11487,02
7	6	2	11647,04	11647,05	10	2	8	11571,54	11571,61
7	6	1	11470,04	11470,05	10	3	8	11587,27	11587,25
8	0	8	11125,13	11125,11	10	3	7	11629,11	11629,08
8	1	8	11125,42	11125,39	10	4	7	11688,99	11689,01
8	1	7	11211,53	11211,50	10	4	6	11698,24	11698,19
8	2	7	11216,83	11216,82	10	5	6	11827,99	11828,00
8	2	6	11268,05	11268,14	11	0	11	11513,13	11513,21
8	3	6	11299,12	11299,03	11	1	11	11513,13	11513,13
8	3	5	11315,63	11315,61	11	1	10	11639,96	11639,92
8	4	4	11395,62	11395,71	11	2	10	11640,74	11640,77
8	5	4	11534,16	11534,25	11	3	9	11751,91	11751,88
8	6	3	11769,27	11769,28	11	3	8	11810,48	11810,40
9	0	9	11242,32	11242,31	11	4	7	11876,43	11876,54
9	1	9	11242,52	11242,45	11	5	7	11998,70	11998,71
9	1	8	11342,59	11342,64	12	0	12	11666,85	11666,82
9	2	8	11345,64	11345,63	12	1	12	11666,85	11666,83
9	2	7	11413,23	11413,32	12	1	11	11806,24	11806,27
9	3	7	11436,21	11436,14	12	2	11	11806,84	11806,71
9	3	6	11463,81	11463,84	12	2	10	11923,66	11923,66
9	4	6	11533,60	11533,67	13	0	13	11832,60	11832,57
9	4	5	11538,07	11538,07	13	1	13	11832,60	11832,58
					13	2	12	11984,70	11984,72
					14	0	14	12010,50	12010,42
					14	1	14	12010,50	12010,43
					14	1	13	12174,58	12174,57
					15	0	15	12200,34	12200,34
					15	1	15	12200,34	12200,34

Полученные в результате решения обратной задачи параметры гамильтониана, а также 68%-ные доверительные интервалы приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены найденные из частот переходов и рассчитанные с параметрами уравнения уровни энергии. В первых трех графах табл. 2 приведены квантовые числа *J*, *K<sub>a</sub>*, *K<sub>c</sub>*, в четвертой — экспериментальные уровни, в последней — результаты расчета.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что согласие вычисленных и найденных из спектра энергетических уровней вполне удовлетворительное — стандартное отклонение составляет 0,06 см<sup>-1</sup>, в целом воспроизведение экспериментальных уровней характеризуется следующими соотношениями ( $\delta = |E_{\text{эксп}} - E_{\text{выч}}|$ ):

$\delta \leq 0,03$	$\text{см}^{-1}$	для 49,1%	всех уровней		
$0,03 < \delta \leq 0,06$	„	„	22,3%	„	„
$0,06 < \delta \leq 0,09$	„	„	22,3%	„	„
$0,09 < \delta$	„	„	6,3	„	„

Данные табл. 1 и 2 представляют энергетическую структуру наиболее высокого из известных колебательных состояний HD<sup>16</sup>O.

1. Messer J. K., De Lucia F. C., Helminger P. // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 105. P. 139.
2. Benedict W. S., Gailar N., Plyler E. K. // J. Chem. Phys. 1959. V. 24. P. 1139.
3. Johns J. W. S. // J. Opt. Soc. Am. 1985. V. B2. P. 1340.
4. Toth R. A., Gupta V. D., Brault J. W. // Appl. Opt. 1982. V. 21. P. 3337.
5. Toth R. A., Brault J. W. // Appl. Opt. 1983. V. 22. P. 908.
6. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112. P. 153.
7. Perrin A., Camy-Peyret C., Flaud J.-M. // Can. J. Phys. 1986. V. 64. P. 736.
8. Выков А. Д., Лопасов В. Р., Макушкин Ю. С. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 94. P. 1.
9. Выков А. Д., Макушкин Ю. С., Сердюков В. И. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 105. P. 397.
10. Papineau N., Camy-Peyret C., Flaud J.-M. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 92. P. 451.
11. Быков А. Д., Макушкин Ю. С., Улеников О. Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985.
12. Быков А. Д., Макушкин Ю. С., Улеников О. Н. // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 56. С. 425.
13. Брюханов В. Н., Быков А. Д., Макушкин Ю. С. и др. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 54. С. 916.
14. Watson J. K. G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1935.

Институт оптики атмосферы АН СО СССР,  
Томск

Поступила в редакцию  
26 апреля 1989 г.

A. D. Vykov, T. M. Kadoshni'kova, G. E. Sabinina, V. I. Serdyukov,  
L. N. Sinitisa. **The 3v<sub>3</sub> Band of HD<sup>16</sup>O Molecule.**

The spectrum of HD<sup>16</sup>O in the range 10280 to 10770 cm<sup>-1</sup> was recorded using a color-center LiF: F<sub>2</sub><sup>+</sup> laser intracavity spectrometer. Interpretation of the spectral lines observed yielded the determination of the 003 state energy levels and the solution of inverse problem. As a result the rotational and centrifugal constants were determined.