

А.Д. Быков, В.А. Капитанов, С.М. Кобцев, О.В. Науменко

РЕГИСТРАЦИЯ И АНАЛИЗ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ  $5\nu_3\text{HD}^{16}\text{O}$ 

Проведена регистрация спектра поглощения молекулы  $\text{HD}^{16}\text{O}$  в видимом диапазоне около 0,59 мкм. Использовался оптико-акустический спектрометр с лазером на красителе. Существенными особенностями эксперимента являются внутрирезонаторное расположение оптико-акустических детекторов и двухчастотный режим генерации лазера, что существенно увеличивает чувствительность спектрометра, улучшает управляемость и стабилизацию генерации.

Проведена идентификация линий в спектре, определены колебательно-вращательные уровни энергии для состояния (005), центр полосы; вращательные и центробежные постоянные.

Детальное изучение спектров высокого разрешения  $\text{H}_2\text{O}$  и ее основных изотопомеров необходимо для интерпретации атмосферных спектров, расчета поглощения малыми примесями атмосферы в окнах прозрачности. Поскольку молекула  $\text{HD}^{16}\text{O}$  представляет собой несимметричную изотопную модификацию  $\text{H}_2\text{O}$ , то исследование ее спектров дает дополнительную информацию для определения потенциальной функции воды.

Колебательно-вращательная структура энергетического спектра  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , особенно в области высоких энергий, изучена слабо. В литературе до последнего времени имелись данные только о 14 колебательных состояниях с квантовыми числами  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и энергией  $E \leq 9300 \text{ см}^{-1}$  (соответствующие литературные ссылки имеются в [1]). Исследование полосы  $3\nu_3$ , предпринятое в [1], расширило диапазон изученных энергий для  $\text{HD}^{16}\text{O}$  до  $10600 \text{ см}^{-1}$ . В данной работе представлены результаты анализа спектра поглощения  $\text{HD}^{16}\text{O}$  в диапазоне около 0,59 мкм.

Предварительно, по имеющимся в литературе данным, были уточнены гармонические частоты и ангармонические постоянные  $\text{HD}^{16}\text{O}$ . Затем рассчитывались центры полос поглощения около 0,59 мкм. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1

Центры полос поглощения  $\text{HD}^{16}\text{O}$  в районе 0,59 мкм ( $\text{см}^{-1}$ )

Верхнее состояние	Центр полосы
114	17832
005	16899
421	16684
104	16525
501	16491
203	15962

Анализ данных табл. 1 позволяет выбрать в качестве наиболее перспективной для регистрации полосу  $5\nu_3$ . Во-первых, она должна быть одной из наиболее интенсивных, во-вторых, ее центр попадает в центр спектрального диапазона излучения лазера на красителе родамин 6G, который предполагалось использовать в эксперименте.

Исследование спектров поглощения высоковозбужденных состояний  $\text{HD}^{16}\text{O}$  с высоким разрешением затруднено теми обстоятельствами, что, во-первых, коэффициенты поглощения линий малы и, во-вторых, поскольку получение  $\text{HD}^{16}\text{O}$  связано с обратимой реакцией изотопного обмена



то необходимо разделение спектров поглощения молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ .

**Эксперимент.** В спектрометрах на базе узкополосных лазеров ( $\Delta\nu \leq 0,001 \text{ см}^{-1}$ ) эффективное разделение возможно при одновременной регистрации поглощения смеси и спектра одной из компонент с использованием двух многоходовых или оптико-акустических ячеек [2]. Однако чувствительность таких спектрометров невелика и определяется длиной оптического пути или мощностью лазерного источника соответственно. В оптико-акустических спектрометрах пороговую чувствительность можно уменьшить в 10–100 раз, поместив оптико-акустические детекторы (ОАД) внутри резонатора лазера [3]. Такой подход был реализован в оптико-акустическом спектрометре, схема которого приведена на рис. 1. В спектрометре использована базовая модель автосканируемого непрерывного узкополосного лазера на красителях [4]. Селектирующими элементами лазера являются тонкий эталон Фабри-Перо (ТЭ) и двулучепреломляющий фильтр (ДФ). Лазер генерирует в двухчастотном режиме, частоты генерирующих мод отличаются на  $\approx 1,8 \text{ ГГц}$ . Характеристики селектирующих элементов лазера приведены в [3]. Пропускание выходного зеркала составляет 0,5%.

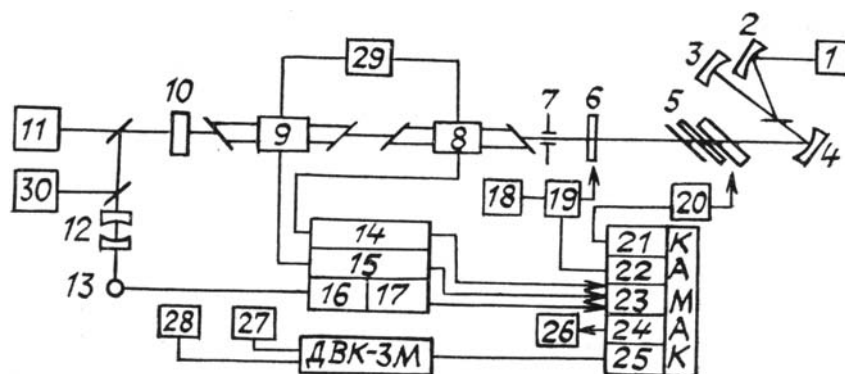


Рис. 1. Схема оптико-акустического спектрометра на базе автосканируемого непрерывного узкополосного лазера на красителях: 1 – аргоновый лазер накачки; 2 – зеркало накачки; 3 – конечное зеркало лазера на красителях; 4 – коллимирующее зеркало лазера на красителях; 5 – двулучепреломляющий фильтр; 6 – тонкий эталон Фабри-Перо; 7 – диафрагма; 8 – первый ОАД; 9 – второй ОАД; 10 – выходное зеркало лазера на красителях; 11 – система визуального контроля спектра генерации лазера; 12 – «маркер» (конфокальный интерферометр Фабри-Перо); 13 – фотоприемник; 14, 15 – фазочувствительные нановольтметры; 16 – селективный усилитель; 17 – синхронный детектор; 18 – низкочастотный генератор; 19 – электромеханический привод тонкого эталона; 20 – электромеханический привод двулучепреломляющего фильтра; 21 – модуль управления шаговым двигателем; 22 – 12-разрядный ЦАП; 23 – 10-разрядный АЦП с коммутатором; 24 – привод плоттера; 25 – контроллер К-16; 26 – самописец; 27 – электронный диск 5 мбайт; 28 – 4-цветный растровый дисплей; 29 – вакуумный пост; 30 – измеритель длин волн излучения

Широкодиапазонное сканирование линии генерации лазера осуществляется следующим образом. В цикле плавного сканирования линии генерации ТЭ и ДФ перестраиваются синхронно так, что длина волны излучения лазера изменяется на  $\approx 7 \text{ см}^{-1}$ . При этом перестройка частот двух генерируемых мод происходит небольшими скачками по 150 МГц, что соответствует области дисперсии резонатора лазера. В отличие от [4] при перестройке линии излучения двулучепреломляющий фильтр подстраивается к тонкому эталону без использования системы обратной связи по интенсивности отраженного от фильтра света. Подстройка фильтра к эталону при сканировании достигается выбором заданного соотношения управляющих сигналов для электромеханических приводов ДФ и ТЭ. В конце области плавного сканирования система сбора экспериментальных данных блокируется, тонкий эталон быстро возвращается назад (за  $\sim 10 \text{ мкс}$ ), так что генерация в следующем цикле плавного сканирования происходит на соседнем пике пропускания эталона, причем начало следующего цикла сканирования перекрывается с концом предыдущего цикла примерно на  $0,3 \text{ см}^{-1}$  для удобства сшивки регистрируемых участков спектра. Далее система сбора информации деблокируется и сканирование линии генерации продолжается. Используемый способ синхронной перестройки селекторов и сшивки областей плавного сканирования позволяет упростить программное управление спектрометром, расширить возможности микроЭВМ при управлении спектрометром в реальном масштабе времени.

Для контроля спектральных характеристик лазера использованы следующие устройства. Для контроля плавности и линейности перестройки длины волны излучения применяется конфокальный интерферометр Фабри-Перо с областью дисперсии 15 ГГц (так называемый «маркер»). Прошедшее через него излучение падает на фотоприемник, сигнал с которого регистрируется одновременно с сигналом ОАД. Длина волны излучения лазера в начале и конце каждой области плавного сканирования контролируется с помощью измерителя длин волн ИДВ-2. Для получения оперативной информации о спектральном составе излучения служит система визуального контроля спектра генерации лазера, описанная в [5].

Для регистрации сигналов оптико-акустических детекторов используется метод частотной модуляции излучения. (Спектрометром регистрируется первая производная спектра поглощения по частоте)

те). Модуляция производится тонким эталоном с частотой 64 Гц и амплитудой 0,75 ГГц. Амплитуда модуляции выбирается из условия получения максимального сигнала ОАД при совпадении линии излучения лазера с линией поглощения исследуемого вещества. Сигналы с оптико-акустических детекторов и фотоприемника, регистрирующего прошедшее через интерферометр-маркер излучение, детектируются синхронно на частоте модуляции с помощью соответственно двух фазочувствительных нановольтметров «UNIPAN 232 В» и лабораторного синхронного детектора с аналогичными характеристиками. Для дальнейшей регистрации и обработки сигналов, а также для управления сканированием линии излучения лазера используется диалогово-вычислительный комплекс ДВК-3М2 и аппарата КАМАК.

Регистрация сигналов после синхронного детектирования осуществляется с помощью 10-разрядного АЦП с коммутатором. Получаемые первые производные спектров поглощения по частоте, а также первая производная спектра пропускания по частоте интерферометра-маркера отображаются четырехцветным растровым дисплеем в реальном масштабе времени. В конце цикла плавного сканирования массивы экспериментальных данных записываются в виде файлов данных на электронный диск емкостью 0,5 Мбайт. В конце любого цикла плавного сканирования можно получить твердую копию последнего массива экспериментальных данных в графическом виде с помощью привода плоттера и самописца «ЭНДИМ 622.01». Управление электромеханическими приводами селекторов производится через 12-разрядный ЦАП и модуль управления шаговым двигателем, описанный в [6]. Лазером накачки служит аргоновый лазер ПЛА-120-1 с мощностью излучения во всех линиях 2,7 Вт.

В спектрометре используются два идентичных нерезонансных ОАД с плоскими конденсаторными микрофонами и две ячейки длиной 25 и диаметром 1 см. Чувствительность ОАД равна примерно  $10 \div 100 \text{ В/Вт} \cdot \text{см}^{-1}$ , что при мощности  $\sim 10 \text{ Вт}$  и постоянной времени интегрирования  $\tau = 0,3 \text{ с}$  обеспечивает пороговую чувствительность по коэффициенту поглощения  $< 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ .

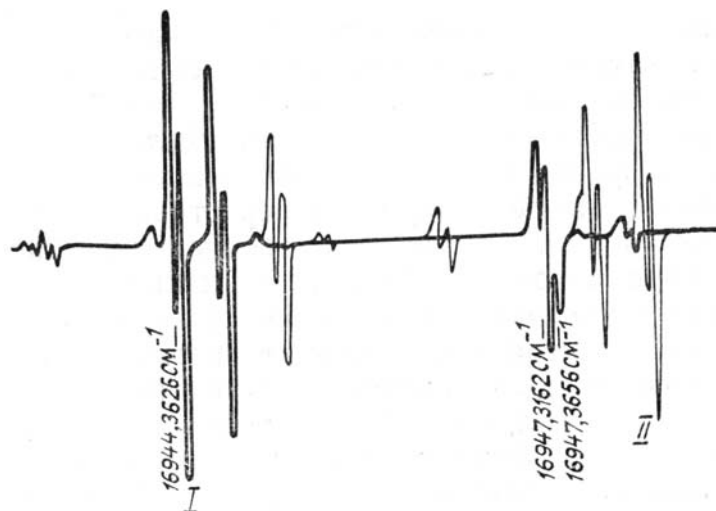


Рис. 2. Спектры поглощения паров  $\text{H}_2\text{O}$  I (жирные кривые) и паров смеси  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  II (светлые) в районе  $16948,002 \div 16943,128 \text{ см}^{-1}$

Для разделения спектров поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  в один ОАД напускались пары  $\text{H}_2\text{O}$ , а во второй — пары смеси ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} + 2\text{HD}^{16}\text{O}$ ) (рис. 2). Кроме того, так как спектр  $\text{H}_2\text{O}$  в видимой области спектра достаточно хорошо изучен [7] и центры линий поглощения известны с точностью до  $0,02 \div 0,005 \text{ см}^{-1}$ , линии поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  использовались как реперные. В результате проведенного анализа к линиям поглощения  $\text{HD}^{16}\text{O}$  была отнесена 251 линия.

**Анализ спектра.** Для анализа спектра из литературных данных были определены колебательно-вращательные постоянные  $\alpha_i$ ,  $\beta_{ij}$  молекулы  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , которые затем использовались для расчета вращательных постоянных  $A$ ,  $B$ ,  $C$  для состояний, перечисленных в табл. 1. Далее, с полученных таким образом начальным приближением для колебательного состояния (005) рассчитывался спектр поглощения полосы  $5\nu_3$   $\text{HD}^{16}\text{O}$  и для наиболее сильных линий определялись комбинационные разности нижнего состояния, уровни энергии которого рассчитывались по спектроскопическим постоянным из [8].

В дальнейшем задача интерпретации линий заключалась в поиске необходимых комбинационных разностей. Поскольку ошибка в расчете частот переходов определялась, в основном, неточным значением центра полосы, то поиск проводился в широких интервалах по центру ( $\pm 25 \text{ см}^{-1}$  от начального значения) по специально разработанной программе. Такой подход оказался весьма эффективным и позволил быстро определить из спектра центр полосы  $5\nu_3$  (он оказался равным  $16920,024 \text{ см}^{-1}$ , что на  $21 \text{ см}^{-1}$  превышает начальное значение) и уровни энергии для  $J = 1, 2$ . Далее идентификация спектра проводилась как обычно, параллельно с решением обратной задачи. Как и предполагалось, в спектре присутствовали как переходы типа «А», так и переходы типа «В».

Таблица 2

Спектр поглощения молекулы  $\text{ND}^{16}\text{O}$  в диапазоне 16746 ... 17012  $\text{cm}^{-1}$ 

Центр линии	$\Delta \cdot 10^3$	Тип перехода	Интенсив- ность	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$J$	$K_a$	$K_c$
1	2	3	4	5			6		
16746,964	1	A	1,5E-01	7	6	2	7	6	1
16746,964	0	A	1,5E-01	7	6	1	7	6	2
16747,099	-12	A	1,3E-01	5	4	1	6	4	2
16747,099	-16	A	1,3E-01	5	4	2	6	4	3
16748,000	-5	B	1,9E-02	4	2	2	5	3	3
16748,848	9	A	3,5E-01	6	6	1	6	6	0
16748,848	9	A	3,5E-01	6	6	0	6	6	1
16750,129	-7	A	4,0E-01	8	1	7	9	1	8
16761,718*	28	A	4,0E-01	6	3	3	7	3	4
16763,074*	13	A	4,7E-01	7	2	5	8	2	6
16764,405*	41	A	6,4E-02	4	4	0	5	4	1
16764,405*	34	A	6,4E-02	4	4	1	5	4	2
16765,452	-2	A	5,7E-01	7	2	6	8	2	7
16765,676	6	B	5,4E-02	8	0	8	9	1	9
16765,776	0	A	7,1E-01	8	1	8	9	1	9
16766,032	0	A	7,1E-01	8	0	8	9	0	9
16766,147	8	B	5,4E-02	8	1	8	9	0	9
16769,313*	29	A	3,6E-05	4	1	4	4	3	1
16771,420*	-30	A	9,2E-04	9	0	9	9	2	8
16771,602	-8	A	6,3E-01	7	1	6	8	1	7
16775,437*	-34	B	2,4E-02	6	1	5	7	2	6
16775,915*	-22	B	3,9E-02	2	2	1	3	3	0
16776,824	-13	B	1,3E-02	7	2	6	8	1	7
16778,956*	17	A	4,2E-01	5	3	3	6	3	4
16781,919	-4	A	6,8E-01	6	2	4	7	2	5
16784,434	-11	A	7,6E-01	6	2	5	7	2	6
16785,060	4	B	7,5E-02	7	0	7	8	1	8
16785,313	8	A	1,0E+00	7	1	7	8	1	8
16785,745	-2	A	1,0E+00	7	0	7	8	0	8
16785,995	-1	B	7,3E-02	7	1	7	8	0	8
16788,767	-4	B	2,6E-02	5	1	4	6	2	5
16789,285	-5	A	9,1E-03	10	5	6	10	5	5
16790,036	0	B	7,8E-03	3	1	3	4	2	2
16790,486*	-29	A	1,7E-03	8	0	8	8	2	7
16791,862	4	A	2,5E-02	9	5	5	9	5	4
16791,979	-1	A	9,0E-01	6	1	5	7	1	6
16792,682	6	A	2,5E-02	9	5	4	9	5	5
16793,255	-13	A	2,9E-03	7	1	6	7	3	5
16794,364	8	A	6,6E-02	8	5	3	8	5	4
16796,142	20	A	3,4E-01	4	3	1	5	3	2
16796,227	-5	A	1,6E-01	7	5	2	7	5	3

I	2	3	4	5			6		
16796,332	9	A	3,4E-01	4	3	2	5	3	3
16798,088	6	A	3,7E-01	6	5	2	6	5	1
16798,088	— 4	A	3,7E-01	6	5	1	6	5	2
16799,070	— 4	A	2,5E-04	4	1	3	4	3	2
16799,817	2	A	8,4E-01	5	5	1	5	5	0
16799,817	1	A	8,4E-01	5	5	0	5	5	1
16800,015	12	A	8,4E-01	5	2	3	6	2	4
16800,933	9	B	2,7E-02	4	1	3	5	2	4
16802,606*	—17	A	8,8E-01	5	2	4	6	2	5
16803,460	—13	B	9,4E-02	6	0	6	7	1	7
16804,035	— 2	A	1,3E+00	6	1	6	7	1	7
16804,760	2	A	1,3E+00	6	0	6	7	0	7
16805,323	0	B	8,9E-02	6	1	6	7	0	7
16811,139	0	A	1,1E+00	5	1	4	6	1	5
16812,863	— 2	B	2,7E-02	3	1	2	4	2	3
16813,260	— 4	A	1,5E-01	3	3	0	4	3	1
16814,561	5	B	1,4E-02	2	1	2	3	2	1
16817,673	— 3	A	8,6E-01	4	2	2	5	2	3
16820,130	13	A	8,6E-01	4	2	3	5	2	4
16820,752	11	B	1,0E-01	5	0	5	6	1	6
16821,968	4	A	1,5E+00	5	1	5	6	1	6
16823,043	2	A	1,5E+00	5	0	5	6	0	6
16823,683	—11	A	6,1E-03	10	4	7	10	4	6
16824,275	10	B	9,4E-02	5	1	5	6	0	6
16824,603	8	A	2,8E-03	7	1	7	7	1	6
16824,603	2	A	4,5E-03	9	7	3	8	7	2
16824,603	1	A	4,5E-03	9	7	2	8	7	1
16825,001	10	B	1,0E-02	5	2	4	6	1	5
16825,300	0	B	2,7E-02	2	1	1	3	2	2
16825,994	1	B	1,4E-02	4	2	2	4	3	1
16829,319	— 6	A	1,2E+00	4	1	3	5	1	4
16833,934	— 3	A	4,8E-02	8	4	5	8	4	4
16835,190	0	A	6,5E-01	3	2	1	4	2	2
16835,544*	—26	A	5,0E-03	8	2	7	8	2	6
16835,708	—12	A	5,1E-03	5	0	5	5	2	4
16836,606*	—20	B	1,0E-01	4	0	4	5	1	5
16836,788	— 3	A	1,2E-01	7	4	4	7	4	3
16837,070	2	A	6,4E-01	3	2	2	4	2	3
16838,232	— 7	A	4,4E-02	8	4	4	8	4	5
16838,328	—12	A	1,1E-01	7	4	3	7	4	4
16838,952	— 6	A	2,9E-01	6	4	3	6	4	2
16839,094	— 3	A	1,5E+00	4	1	4	5	1	5
16839,395	— 7	A	2,8E-01	6	4	2	6	4	3

1	2	3	4	5			6		
16840,540	— 5	A	1,6E+00	4	0	4	5	0	5
16840,741	— 5	A	6,6E—01	5	4	2	5	4	1
16840,827	--11	A	6,6E—01	5	4	1	5	4	2
16842,255*	—28	A	1,4E+00	4	4	1	4	4	0
16842,255*	—38	A	1,4E+00	4	4	0	4	4	1
16846,920	— 3	A	1,1E+00	3	1	2	4	1	3
16850,985*	—18	B	8,2E—02	3	0	3	4	1	4
16851,992	— 5	A	1,8E—03	3	0	3	3	2	2
16852,539	1	A	2,7E—01	2	2	0	3	2	1
16853,346*	14	A	2,0E—02	8	3	6	8	3	5
16853,595	— 4	A	2,7E—01	2	2	1	3	2	2
16855,285	8	A	1,2E—02	7	2	6	7	2	5
16855,285*	--14	A	9,9E—03	7	6	2	6	6	1
16855,285*	—15	A	9,9E—03	7	6	1	6	6	0
16855,493	3	A	1,3E+00	3	1	3	4	1	4
16857,222	— 7	A	1,5E+00	3	0	3	4	0	4
16861,680*	—36	B	5,6E—02	3	1	3	4	0	4
16862,495*	23	A	5,6E—02	7	3	5	7	3	4
16864,227	— 1	A	8,3E—01	2	1	1	3	1	2
16865,349	6	A	9,4E—03	5	1	5	5	1	4
16868,789	3	A	2,0E—02	8	6	3	7	6	2
16868,789	— 4	A	2,0E—02	8	6	2	7	6	1
16871,231	1	A	9,0E—01	2	1	2	3	1	3
16872,044	1	A	3,3E—01	5	3	3	5	3	2
16873,243	9	A	1,1E+00	2	0	2	3	0	3
16874,317	6	A	7,8E—01	4	3	2	4	3	1
16874,858	14	A	3,2E—01	5	3	2	5	3	3
16875,815	4	A	1,8E+00	3	3	1	3	3	0
16875,922	4	A	1,8E+00	3	3	0	3	3	1
16876,127	—10	A	1,2E—01	6	3	3	6	3	4
16879,595*	—14	A	4,3E—02	7	3	4	7	3	5
16880,280	—11	B	2,7E—02	2	1	2	3	0	3
16881,397	13	A	3,4E—01	1	1	0	2	1	1
16881,990	12	A	1,8E—02	4	1	4	4	1	3
16882,181*	26	A	2,2E—02	9	6	4	8	6	3
16882,181	— 6	A	2,2E—02	9	6	3	8	6	2
16883,503	0	A	8,0E—02	5	2	4	5	2	3
16885,381	8	A	1,4E—02	8	3	5	8	3	6
16886,415	— 2	A	3,5E—01	1	1	1	2	1	2
16887,424	1	A	1,8E—03	10	2	8	9	4	5
16888,909	2	A	6,6E—01	1	0	1	2	0	2
16891,284	4	A	3,4E—02	6	5	2	5	5	1
16891,284	— 4	A	3,4E—02	6	5	1	5	5	0

1	2	3	4	5			6		
16891,936	19	A	2,0E-01	4	2	3	4	2	2
16895,421	10	A	4,1E-02	3	1	3	3	1	2
16895,562	2	A	1,8E-02	10	6	4	9	6	3
16897,042	— 4	A	5,0E-01	3	2	2	3	2	1
16898,114	— 3	A	1,5E-04	3	0	3	2	2	0
16898,373	— 6	B	6,9E-02	2	0	2	2	1	1
16899,700*	—19	A	1,3E+00	2	2	1	2	2	0
16900,494	—15	A	3,7E-03	7	1	6	6	3	3
16900,672	— 4	A	1,3E+00	2	2	0	2	2	1
16901,464	3	A	1,4E-03	10	3	7	10	3	8
16901,632	— 5	A	4,7E-01	3	2	1	3	2	2
16904,515	— 2	A	1,9E-01	0	0	0	1	0	1
16904,628	— 1	A	1,7E-01	4	2	2	4	2	3
16905,025	6	A	7,4E-02	7	5	3	6	5	2
16905,069	10	A	7,4E-02	7	5	2	6	5	1
16905,430	— 6	A	1,0E-01	2	1	2	2	1	1
16907,531	11	A	1,9E-03	5	0	5	4	2	2
16909,920	4	A	6,7E-02	5	2	3	5	2	4
16912,043	— 4	A	4,0E-01	1	1	1	1	1	0
16917,175	4	A	2,6E-02	6	2	4	6	2	5
16917,752	— 8	A	4,0E-01	1	1	0	1	1	1
16918,888	14	A	8,6E-02	8	5	3	7	5	2
16922,552	—10	A	1,0E-01	2	1	1	2	1	2
16925,695*	—27	A	1,0E-02	7	2	5	7	2	6
16929,523	7	A	4,4E-02	3	1	2	3	1	3
16932,063	2	B	4,3E-02	1	1	0	1	0	1
16932,225	13	A	7,5E-02	9	5	5	8	5	4
16932,689	3	A	2,1E-01	6	4	3	5	4	2
16932,899	0	A	7,4E-02	9	5	4	8	5	3
16933,038	4	A	2,1E-01	6	4	2	5	4	1
16934,516	0	B	8,7E-02	2	1	1	2	0	2
16935,064	—15	A	2,1E-01	1	0	1	0	0	0
16936,963	— 2	A	2,0E-01	4	3	2	3	3	1
16937,474	— 7	A	2,0E-01	4	3	1	3	3	0
16938,178	0	A	2,1E-02	4	1	3	4	1	4
16939,540	0	B	1,3E-01	6	2	4	6	1	5
16940,098	— 4	B	7,7E-02	6	3	3	6	2	4
16940,565	0	B	7,4E-02	3	2	1	3	1	2
16941,738*	28	B	1,6E-02	8	4	5	8	3	6
16941,810	— 2	A	4,0E-01	2	1	2	1	1	1
16945,179	— 5	A	3,4E-01	3	2	2	2	2	1
16945,595	0	A	5,3E-02	10	5	6	9	5	5
16946,530	19	A	2,7E-01	7	4	4	6	4	3

1	2	3	4	5			6		
16947,700	6	A	2,6E-01	7	4	3	6	4	2
16947,759	2	A	3,3E-01	3	2	1	2	2	0
16948,200	7	A	4,0E-01	2	1	1	1	1	0
16948,688	— 8	B	3,2E-02	4	3	1	4	2	2
16949,052	— 3	A	7,6E-01	2	0	2	1	0	1
16950,238	4	B	2,3E-02	9	2	7	9	1	8
16950,966	0	A	4,9E-01	5	3	3	4	3	2
16952,853*	21	A	4,8E-01	5	3	2	4	3	1
16953,179	2	B	3,6E-02	6	3	4	6	2	5
16953,752	7	A	1,1E+00	3	1	3	2	1	2
16956,127*	14	B	4,3E-02	2	1	2	1	0	1
16957,304*	22	A	6,4E-03	6	1	5	6	1	6
16957,404*	33	B	3,0E-02	4	2	3	4	1	4
16958,370	6	A	8,7E-01	4	2	3	3	2	2
16958,602*	—44	A	3,2E-02	11	5	7	10	5	6
16959,573	—10	B	3,6E-02	6	1	5	6	0	6
16960,022	16	A	2,5E-01	8	4	5	7	4	4
16961,213	0	A	1,4E+00	3	0	3	2	0	2
16961,601*	—32	B	2,8E-02	5	2	4	5	1	5
16963,626*	29	A	1,4E-03	4	2	3	4	0	4
16963,725	3	A	1,0E+00	3	1	2	2	1	1
16964,397	10	A	6,6E-01	6	3	4	5	3	3
16964,582	11	A	1,7E+00	4	1	4	3	1	3
16965,549	— 3	A	2,4E-03	5	2	4	5	0	5
16966,995	—16	B	2,0E-02	7	1	6	7	0	7
16969,237	— 4	A	6,1E-01	6	3	3	5	3	2
16970,460	4	A	1,2E+00	5	2	4	4	2	3
16971,172	11	A	1,9E+00	4	0	4	3	0	3
16972,911	0	A	1,9E-01	9	4	6	8	4	5
16974,200	3	A	2,1E+00	5	1	5	4	1	4
16976,142	— 1	A	1,6E-03	8	2	7	8	0	8
16976,490	— 2	B	4,0E-02	2	2	1	1	1	0
16978,105	5	A	1,6E+00	4	1	3	3	1	2
16979,210	10	A	2,1E+00	5	0	5	4	0	4
16979,792	— 2	B	3,0E-02	2	2	0	1	1	1
16981,720	4	A	1,1E+00	5	2	3	4	2	2
16982,635	16	A	2,2E+00	6	1	6	5	1	5
16985,970	— 3	A	2,2E+00	6	0	6	5	0	5
16986,860	10	A	5,8E-01	7	3	4	6	3	3
16987,925	— 1	B	4,2E-02	3	2	2	2	1	1
16988,220	— 2	A	5,5E-01	8	3	6	7	3	5
16989,912	15	A	2,0E+00	7	1	7	6	1	6



1	2	3	4	5			6		
16990,531	6	A	1,2E+00	7	2	6	6	2	5
16990,671	8	A	1,8E+00	5	1	4	4	1	3
16991,964	15	A	2,0E+00	7	0	7	6	0	6
16995,429	-14	B	3,7E-02	8	1	7	7	2	6
16996,016	0	B	1,3E-01	8	0	8	7	1	7
16996,114	-8	A	1,7E+00	8	1	8	7	1	7
16997,312	12	A	1,6E+00	8	0	8	7	0	7
16997,397	-9	B	1,3E-01	8	1	8	7	0	7
16998,003	17	A	3,9E-01	9	3	7	8	3	6
16998,042	8	A	1,2E+00	6	2	4	5	2	3
16998,230	-1	A	9,9E-01	8	2	7	7	2	6
17000,664	2	A	1,6E+00	6	1	5	5	1	4
17001,388	3	A	1,2E+00	9	1	9	8	1	8
17002,023	-8	A	1,2E+00	9	0	9	8	0	8
17005,018	-13	A	4,6E-01	8	3	5	7	3	4
17005,660	-1	B	3,0E-02	6	6	1	5	5	0
17005,660	-1	B	3,0E-02	6	6	0	5	5	1
17005,797*	33	A	8,7E-01	10	1	10	9	1	9
17005,980	6	A	2,5E-01	10	3	8	9	3	7
17006,170*	44	B	7,2E-02	10	1	10	9	0	9
17007,641*	-24	A	1,3E+00	7	1	6	6	1	5
17009,319	0	A	5,5E-01	11	1	11	10	1	10
17010,851	-2	A	1,9E-03	3	2	1	2	0	2
17011,936	-17	A	9,7E-01	8	1	7	7	1	6
17012,091*	21	A	1,4E-01	11	3	9	10	3	8

В табл. 2 представлены основные характеристики спектра поглощения молекулы HD<sup>16</sup>O в диапазоне 16746...17012 см<sup>-1</sup>. В первой графе приведен измеренный центр линии в обратных сантиметрах, затем величина Δ, равная разности между экспериментальным и рассчитанным значением центра линии, тип перехода, расчетная относительная интенсивность линии. В последних графах таблицы представлены квантовые числа  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  для верхнего и нижнего уровней. Звездочка означает, что данная линия не использовалась в решении обратной задачи. Относительные интенсивности нормированы на интенсивность линии 16785,745 см<sup>-1</sup>, а для переходов типа «B» еще уменьшены в 10 раз, что примерно соответствует соотношению, наблюдаемому в спектре.

В результате из 251 линии поглощения HD<sup>16</sup>O, найденных в спектре, остались неинтерпретированными 29 линий. Все интерпретированные линии относятся к полосе 5ν<sub>3</sub>, линий других полос обнаружить не удалось.

При анализе спектра были определены 86 уровней энергии с  $J \leq 11$  и  $K_a \leq 7$  для состояния (005) HD<sup>16</sup>O. Эти данные представлены в табл. 3, в скобках приведены среднеквадратические ошибки для уровней и разности Δ между расчетными и экспериментальными значениями. Уровни энергии, как правило, определялись по двум-трем линиям. В тех случаях, когда среднеквадратическая ошибка в табл. 3 не приведена, то уровень определен по центру одной линии. В основном это уровни энергии, соответствующие большим значениям квантовых чисел  $J$  и  $K_a$ .

Таблица 3

Уровни энергии состояния (005)  $\text{HD}^{16}\text{O}$  ( $\text{см}^{-1}$ )

$J$	$K_a$	$K_c$	$E_{\text{эксп}}$	$\Delta \cdot 10^3$	$J$	$K_a$	$K_c$	$E_{\text{эксп}}$	$\Delta \cdot 10^3$
1	2	3	4	5	6				
0	0	0	16920,023	2	6	5	1	17507,254 (1)	4
1	0	1	16935,073 (13)	7	6	6	1	17621,634 (7)	-4
1	1	1	16944,542 (4)	2	6	6	0	17621,634 (7)	-3
1	1	0	16947,571 (10)	-2	7	0	7	17298,268 (9)	-5
2	0	2	16964,563 (8)	0	7	1	7	17298,519 (7)	-7
2	1	2	16971,620 (4)	1	7	1	6	17370,159 (3)	13
2	1	1	16980,691 (4)	-2	7	2	6	17375,397 (10)	3
2	2	1	17008,985 (1)	3	7	3	4	17456,523	-10
2	2	0	17009,600 (2)	3	7	4	4	17520,408 (16)	-7
3	0	3	17007,382 (3)	3	7	4	3	17521,658 (10)	6
3	1	3	17011,877 (4)	-5	7	5	3	17614,191	-6
3	1	2	17029,907 (5)	0	7	5	2	17614,235 (4)	3
3	2	2	17054,108 (3)	2	7	6	2	17728,092	0
3	2	1	17057,025 (3)	0	7	6	1	17028,092	0
3	3	1	17108,866	-4	8	0	8	17400,465 (6)	-4
3	3	0	17108,941 (6)	0	8	1	8	17400,564 (7)	3
4	0	4	17062,494 (12)	-3	8	1	7	17485,857 (5)	13
4	1	4	17064,965 (11)	-3	8	2	7	17488,657 (1)	2
4	1	3	17094,561 (6)	0	8	3	6	17565,124	3
4	2	3	17113,763 (5)	-10	8	3	5	17586,990 (15)	3
4	2	2	17121,669 (2)	2	8	4	5	17643,335 (13)	-6
4	3	2	17169,992 (6)	-4	8	4	4	17646,794	7
4	3	1	17170,533 (15)	0	8	5	3	17736,897 (4)	-10
5	0	5	17129,364 (5)	-8	8	6	3	17849,917	-2
5	1	5	17130,583 (1)	-4	8	6	2	17849,917	4
5	1	4	17173,647 (5)	0	9	0	9	17514,538	9
5	2	4	17187,500 (6)	-2	9	1	9	17514,594	-2
5	2	3	17203,558 (4)	-6	9	2	7	17685,972	-4
5	3	3	17246,453 (1)	0	9	3	7	17699,622	-17
5	3	2	17248,523	-13	9	4	6	17781,473	0
5	4	2	17320,994 (7)	11	9	5	5	17874,751 (6)	-8
5	4	1	17321,069 (1)	12	9	5	4	17875,463 (4)	-4
5	5	1	17415,786	-2	9	7	3	18119,438	0
5	5	0	17415,786	0	9	7	2	18119,438	0
6	0	6	17207,914 (8)	5	10	2	8	17839,058	0
6	1	6	17208,482 (3)	1	10	3	8	17847,346	-5
6	1	5	17265,894 (6)	4	10	3	7	17897,256	-3
6	2	5	17274,861	11	10	4	7	17934,441	11
6	2	4	17302,046 (4)	0	10	5	6	18028,375 (4)	4
6	3	4	17338,058 (7)	-5	10	6	4	18140,000	0

1			2	3		4		5	6
6	3	3	17343,644 (3)	7	11	0	11	17778,435	-7
6	4	3	17412,926 (6)	2	11	1	11	17778,435	0
6	4	2	17413,290 (8)	3					
6	5	2	17507,254 (1)	-5					

Несимметричное изотопозамещение в молекуле воды сильно изменяет соотношение между частотами трех нормальных колебаний. Для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  выполняются приближенные равенства  $\omega_1 \approx 2\omega_2 \approx \omega_3$ , приводящие, как известно, к резонансам Кориолиса, Ферми и Дарлинг-Деннисона между состояниями типа  $v_1v_2v_3$  и  $v_1 \pm 1 v_2v_3 \mp 1$ ,  $v_1v_2 \pm 2 v_3 \mp 1$ ,  $v_1 \pm 2$ ,  $v_2v_3 \mp 2$ ,  $v_1 \pm 1 v_2 \mp 2v_3$ . Вследствие этого колебательные состояния  $\text{H}_2\text{O}$  объединяются в полиады состояний, связанных резонансными взаимодействиями. Например, линии полос поглощения воды, попадающих в район около 0,59 мкм, образуются переходами на уровни, принадлежащие полиаде из 21 колебательного состояния. Для молекулы  $\text{HD}^{16}\text{O}$  имеется только одно приближенное соотношение  $\omega_1 \approx 2\omega_2$ , приводящее к резонансам между состояниями типа  $v_1v_2v_3$  и  $v_1 \pm 1 v_2 \pm 2v_3$ . При этом состояния типа  $(0 0 v)$  могут рассматриваться как изолированные, по крайней мере для малых значений  $J$ .

Вследствие этого для решения обратной задачи по определению вращательных и центробежных постоянных использовался гамильтониан Уотсона:

$$\begin{aligned}
 H = E + & \left( A - \frac{B+C}{2} \right) J_z^2 + \frac{B+C}{2} J^2 - \Delta_K J_z^4 - \Delta_{JK} J_z^2 J^2 - \Delta_J J^4 + H_K J_z^6 + \\
 & + H_{KJ} J_z^4 J^2 + H_{JK} J_z^2 J^4 + H_J J^6 + L_K J_z^8 + P_K J_z^{10} + \frac{B-C}{2} J_{xy}^2 - \delta_K \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} - \\
 & - 2\delta_J J^2 J_{xy}^2 + h_K \{ J^4, J_{xy}^2 \},
 \end{aligned} \tag{1}$$

где  $J_x, J_y, J_z$  — операторы углового момента,  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ ,  $\{A, B\} = AB + BA$ . В табл. 4 приведены найденные по уровням энергии спектроскопические постоянные для состояния (005)  $\text{HD}^{16}\text{O}$  и 68%-ные доверительные интервалы для них в единицах последних значащих цифр. Два параметра —  $H_{KJ}$  и  $L_K$  не варьировались и были положены равными аналогичным постоянным для основного колебательно-го состояния.

Таблица 4

Спектроскопические постоянные состояния (005)  $\text{HD}^{16}\text{O}$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Параметр	Значение	Параметр	Значение
E	16920,0248 <sub>5</sub> (23)	$\delta_J \cdot 10^4$	1,5064 <sub>5</sub> (76)
A	18,51317 <sub>9</sub> (72)	$H_K \cdot 10^5$	2,59 <sub>0</sub> (15)
B	9,04438 <sub>9</sub> (22)	$H_{KJ} \cdot 10^6$	-9,269
C	6,01198 <sub>5</sub> (22)	$H_{JK} \cdot 10^6$	3,143 <sub>8</sub> (85)
$\Delta_K \cdot 10^3$	8,165 <sub>9</sub> (63)	$H_J \cdot 10^7$	1,63 <sub>0</sub> (20)
$\Delta_{JK} \cdot 10^5$	3,7 <sub>9</sub> (12)	$h_K \cdot 10^5$	1,981 <sub>5</sub> (45)
$\Delta_J \cdot 10^4$	4,324 <sub>5</sub> (36)	$L_K \cdot 10^7$	-2,512
$\delta_K \cdot 10^3$	1,531 <sub>8</sub> (11)	$P_K \cdot 10^9$	3,45 <sub>3</sub> (21)

Средняя ошибка восстановления экспериментальных уровней энергии с полученным набором параметров составляет  $6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . Процентное распределение уровней энергии по величине отклонения экспериментальных значений от расчетных выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}
0 < \delta \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} & - 72 \% \text{ уровней;} \\
5 \cdot 10^{-3} < \delta \leq 1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} & - 19 \% \quad \text{"}; \\
1 \cdot 10^{-2} < \delta \leq 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} & - 9 \% \quad \text{"}.
\end{aligned}$$

Здесь  $\delta = |E_{\text{эксп}} - E_{\text{расч}}|$ . Таким образом, 91% всех уровней описывается с точностью выше  $0,01 \text{ см}^{-1}$ .

Найденные при решении обратной задачи вращательные постоянные  $A, B, C$  (18,513, 9,044,  $6,011 \text{ см}^{-1}$  соответственно) оказались весьма близкими к их начальным значениям (18,595, 8,980,  $6,013 \text{ см}^{-1}$ ), что подтверждает корректность избранной модели и правильность интерпретации полосы.

В заключение отметим, что разработанный уникальный спектрометр видимого диапазона, имеющий высокую чувствительность и спектральное разрешение, позволяет проводить высокоточные измерения в спектрах поглощения. Впервые проведенный анализ спектра  $\text{HD}^{16}\text{O}$  в видимой области, и найденные спектроскопические параметры для высоковозбужденного колебательного состояния (005) уточняют наши представления о структуре энергетического спектра молекулы, позволяют улучшить расчеты предсказательного характера.

1. Быков А. Д., Кадошникова Т. М., Сабина Г. Е., Сердюков В. И., Синица Л. Н. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. № 9. С. 918–923.
2. Зуев В. Е., Пономарев Ю. Н. // ЖПС. 1986. Т. 45. № 1. С. 52–56.
3. Бондарев Б. В., Капитанов В. А., Кобцев С. М., Пономарев Ю. Н. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 10. С. 18–25.
4. Кобцев С. М., Лунин В. М. // ПТЭ. 1989. № 1. С. 240–241.
5. Бондарев Б. В., Караблев А. В., Кобцев С. М., Макашев В. Т. // ПТЭ. 1989. № 5. С. 185–189.
6. Бутов И. В., Кобцев С. М. // ПТЭ. 1989. № 1. С. 243–246.
7. Саму-Рейрет С., Flaud J.-M., Mandin J.-Y., Chevillard J.-P. et al. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 113. P. 208–228.
8. Papineau N., Саму-Рейрет С., Flaud J.-M., Guelachvili G. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 92. P. 451–468.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,  
Томск

Поступила в редакцию  
20 октября 1989 г.

**A. D. Bykov, V. A. Kapitanov, S. M. Kobtsev, O. V. Naumenko. Observation and Analysis of the  $5\nu_3$   $\text{HD}^{16}\text{O}$  Absorption Band.**

A high-resolution spectrometer incorporating a two-frequency tunable dye laser and two intracavity photoacoustic cells has been used to provide measurements of deuterated water vapor absorption lines in the 590-nm wavelength region.

The results of theoretical analysis including line assignment, energy levels and rotational constants determination are presented.