

Спектр поглощения H_2^{17}O между 7900 и 9500 см^{-1}

В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница[✉], С.Н. Михайленко*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 16.01.2023 г.;
после доработки 1.02.2023 г.;
принята к печати 2.03.2023 г.

Спектр поглощения водяного пара с высоким содержанием ^{17}O (более 80%) зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125M в диапазоне 7900–9500 см^{-1} при комнатной температуре. В зарегистрированном спектре найдено около 6300 линий с минимальной интенсивностью $5,0 \cdot 10^{-27}$ $\text{см}^2/\text{молек}$. 4835 линий спектра отнесены к 5185 переходам пяти изотопологов молекулы воды (H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O и HD^{17}O). Линии H_2^{17}O отнесены к 14 колебательным полосам, из них большая часть — к $\nu_2 + 2\nu_3$, $3\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_2$ и $2\nu_1 + \nu_2$. Впервые идентифицированы линии горячих полос $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_3 - \nu_2$ и $2\nu_1 + 2\nu_2 - \nu_2$. Идентификация позволила определить более 153 новых колебательно-вращательных уровней энергии девяти колебательных состояний молекулы H_2^{17}O и 22 уровня энергии двух состояний молекулы HD^{17}O . Проведены сравнения полученных данных с результатами предыдущих исследований, спектроскопической базой HITRAN2020 и списком W2020.

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия, редкие изотопологи, H_2^{17}O , HD^{17}O , колебательно-вращательные уровни энергии; water isotopologue, Fourier Transform spectroscopy, H_2^{17}O , HD^{17}O , rotation–vibration energy level.

Введение

Водяной пар играет важную роль во многих задачах атмосферной оптики. Несмотря на большое число работ по исследованию спектров поглощения водяного пара в средней и ближней ИК-областях, первые данные о поглощении молекулы H_2^{17}O в диапазоне 7900–9500 см^{-1} опубликованы лишь в 2005 г. Р.Н. Толченков и Дж. Теннисон [1] определили положения и интенсивности линий 150 колебательно-вращательных (КВ) переходов H_2^{17}O из анализа Фурье-спектров поглощения паров воды с естественной концентрацией изотопических модификаций, зарегистрированных при длине пути 480 и 800 м [2]. Затем Лю и др. [3] определили центры и интенсивности 446 линий (между 8589 и 9332 см^{-1}) из Фурье-спектра обогащенного водяного пара (5% ^{17}O). Спектр [3] был зарегистрирован на ФС Национальной солнечной обсерватории (Кит Пик, Аризона, США). Л. Регалия и др. [4] наблюдали в Фурье-спектре водяного пара с естественным содержанием изотопологов линии 260 переходов в области 8136–9187 см^{-1} . Дополнительно 269 линий наблюдались с помощью лазерного спектрометра с затуханием излучения в резонаторе (CRDS) в спектрах естественного [5, 6] и высокообогащенного (до 50%

H_2^{17}O) [7] водяного пара. Эти линии, охватывают область 7900–8333 см^{-1} . Всего в предыдущих исследованиях в интересующей нас области зарегистрировано 783 линии, соответствующие переходам молекулы H_2^{17}O . Все переходы H_2^{17}O , о которых сообщалось ранее, в сравнении с наблюдаемыми в настоящем исследовании (TW — this work), показаны на рис. 1, а. Вертикальная ось рисунка соответствует вариационным значениям интенсивности, рассчитанным С.А. Ташкуном [8] (расчетный список SP — Schwenke Partridge) на основе результатов Х. Партриджа и Д. Швенке [9, 10].

О первом наблюдении линий поглощения HD^{17}O выше 7900 см^{-1} сообщалось в работе С.Н. Михайленко и др. [11] из анализа Фурье-спектра паров воды, обогащенных дейтерием и ^{18}O . В работе [11] 47 линий между 8469 и 8709 см^{-1} были отнесены к переходам полосы $\nu_2 + 2\nu_3$. Позже Д. Монделайн и др. [7] обнаружили 27 линий HD^{17}O в диапазоне 7900–7921 см^{-1} . Сравнение наблюдаемых нами переходов с ранее зарегистрированными линиями приведено на рис. 1, б.

Таким образом, видно, что имеющаяся в литературе информация о поглощении изотопологами молекулы воды, содержащих кислород ^{17}O , в области 7900–9500 см^{-1} весьма скудна. Фактически, специальных исследований о поглощении молекул H_2^{17}O и HD^{17}O в этом спектральном диапазоне ранее не проводилось.

Цель настоящей работы — анализ спектра поглощения паров воды, обогащенной изотопом кислорода ^{17}O , в диапазоне от 7900 до 9500 см^{-1} .

* Виктор Иванович Сердюков (serd49@mail.ru); Леонид Никифорович Сеница (sln@iao.ru); Семен Николаевич Михайленко (semen@iao.ru).

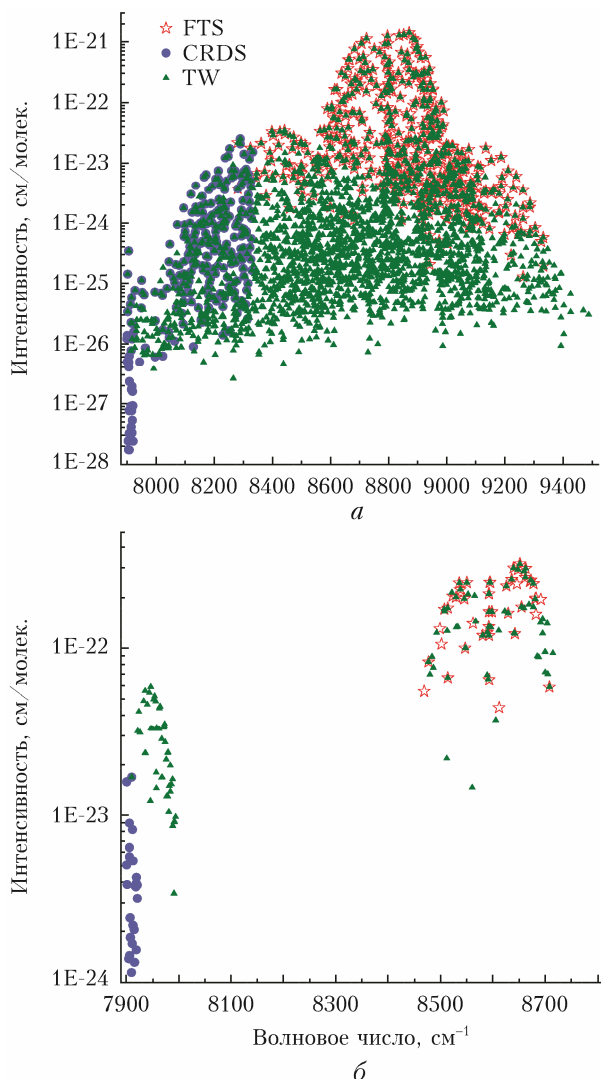


Рис. 1. Сравнение ранее наблюдаемых (FTS [1, 3, 4, 11] и CRDS [5–7]) и зарегистрированных (TW) переходов H_2^{17}O (а) и HD^{17}O (б)

Данная работа является продолжением исследований поглощения паров воды в ближнем инфракрасном (ИК) и видимом диапазонах с использованием источников высокой яркости в сочетании с Фурье-спектрометром (ФС). Наши предыдущие усилия были сосредоточены на изучении спектров молекулы H_2^{18}O [12–14].

1. Эксперимент

Для регистрации спектра использовался Фурье-спектрометр IFS 125M фирмы Bruker. Спектр зарегистрирован при комнатной температуре с разрешением $0,02 \text{ см}^{-1}$ и длиной оптического пути 24 м. Температура в комнате объемом 75 м^3 стабилизировалась с погрешностью менее 1К кондиционером Midea MSE-24HR, что позволяло проводить длительные (до 9 сут) измерения спектров. Спектрометр был оснащен галогенной лампой в качестве источника света, а также германиевым детектором

и светодетелем из CaF_2 . Конструкция многопроходной вертикальной абсорбционной кюветы (длина 60 см, объем 22 л) основана на трехзеркальной конфигурации У. Уайта, усовершенствованной Х. Бернштейном и Дж. Герцбергом [15]. Общее давление водяного пара составляло около 24 мбар. Давление измерялось датчиком АИР-20М с диапазоном 0–100 кПа и точностью порядка 0,1%. Для аподизации спектра использовалась треугольная функция. При количестве сканов 6840 достигнуто отношение сигнал/шум, равное 500, что соответствует минимально регистрируемому коэффициенту поглощения $K_{\min} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$. Излучение лампы после многопроходной кюветы по эмиссионному каналу попадало в спектрометр. Спектрометр не вакуумировался, однако низкая влажность воздуха (относительная влажность менее 20%) не требовала продувки прибора сухим азотом.

Для приготовления паров H_2^{17}O использовали жидкую воду, обогащенную изотопологом H_2^{17}O до 86%, производства компании Sigma-Aldrich. Остальные 14% пробы составляют H_2^{16}O и незначительное количество H_2^{18}O , HD^{17}O и HD^{16}O . После напуска паров в кювету давление пара стабилизировалось в течение 2–3 ч за счет адсорбции и десорбции, так что измерение спектра начиналось через три часа после напуска газа. Перед регистрацией спектра были выполнены все процедуры юстировки спектрометра, чтобы получить качественные спектры поглощения с максимально симметричными неперекрывающимися линиями. Экспериментальная установка и методика измерений подробно описаны в [16]. Аппаратную функцию спектрометра контролировали по регистрации спектра поглощения неона [17]. Условия эксперимента при регистрации спектров приведены в табл. 1. Оценка изотопического состава водяного пара проводилась на основе сравнения интенсивностей наблюдаемых линий с их значениями в базе данных HITRAN [18].

Таблица 1

Условия измерения спектра	
Параметр	Значение
Спектральный диапазон	7900–9500 см^{-1}
Длина поглощающего пути	2400 см
Давление паров воды	24,0 мбар
Температура кюветы	$298 \pm 1 \text{ К}$
Спектральное разрешение	$0,02 \text{ см}^{-1}$
Апертура входного отверстия	0,85 мм
Число интерферограмм	6840
Источник излучения	Галогенная лампа
Изотопический состав паров воды	$\text{H}_2^{17}\text{O}:\text{H}_2^{16}\text{O}:\text{H}_2^{18}\text{O}:\text{HD}^{16}\text{O}:\text{HD}^{17}\text{O}$ 81:17:2:0,03:0,1%

Общий вид зарегистрированного спектра показан на рис. 2. Большинство насыщенных линий в области между 8600 и 9000 см^{-1} соответствуют наиболее сильным линиям полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ молекул

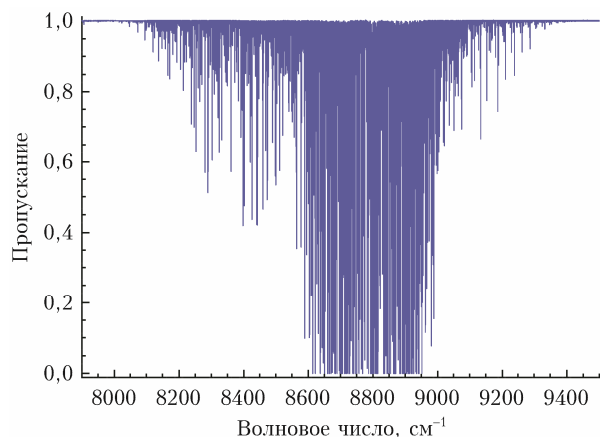


Рис. 2. Обзор зарегистрированного спектра поглощения паров воды между 7900 и 9400 см^{-1}

H_2^{17}O и H_2^{16}O . На рис. 3 показаны два участка спектра в разных областях для демонстрации качества спектра. Отношение сигнал/шум достаточно сильно (до 5 раз) меняется в зависимости от диапазона при максимальном значении более 500 около 8500 см^{-1} .

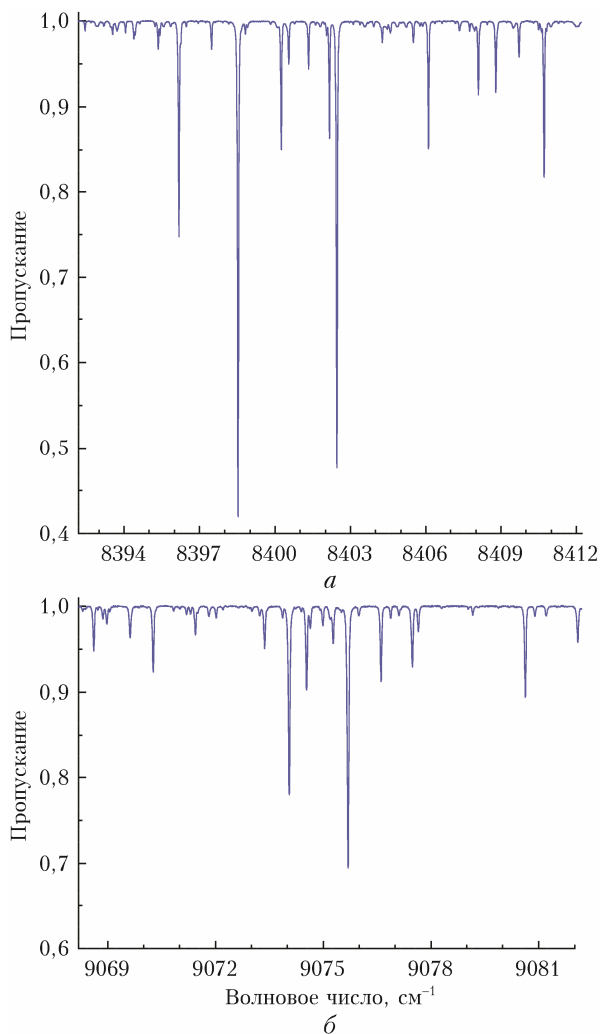


Рис. 3. Примеры зарегистрированного спектра в районах 8403 (a) и $9075 \text{ см}^{-1} \text{ (б)}$

2. Анализ спектра и результаты

Список линий был создан с помощью программного обеспечения SpectraPlot [19]. Программа использовалась как для подготовки списка линий, так и для определения параметров линий. Для подгонки формы наблюдаемой линии применяли контур Фойгта. При этом коэффициент самоуширения линий фиксировался значением $0,4 \text{ см}^{-1}/\text{атм}$ в случае слабых, смешанных или сильно перекрывающихся линий. Всего в спектре было обнаружено около 6300 линий поглощения между 7902 и 9488 см^{-1} . Спектр калибровался по достаточно сильным ненасыщенным изолированным в зарегистрированном спектре линиям молекулы H_2^{16}O . Положения линий, полученные из обработки экспериментальных контуров, сравнивались с соответствующими значениями из базы данных HITRAN версии 2020 г. [18].

Идентификация спектральных линий базировалась на расчетном списке SP [8] и доступных эмпирических энергиях КВ-уровней всех изотопов молекулы воды. Как и в наших предыдущих исследованиях спектра паров воды (см., например, [12–14]), линий воды идентифицировались в два этапа.

Первый этап — это «тривиальная идентификация», представляющая собой прямое сравнение нашего списка линий с ранее полученными экспериментальными списками. Таким способом проведено отнесение 1624 переходов основной изотопической модификации (H_2^{16}O) по данным, опубликованным в [1]; 57 переходов HD^{16}O полос $\nu_2 + 2\nu_3$ и $3\nu_1$ идентифицированы путем сравнения с результатами работ [20] и [21]. Линии 855 переходов молекулы H_2^{18}O идентифицированы с использованием недавних результатов исследований, полученных при анализе Фурье-спектров поглощения водяного пара, обогащенного ^{18}O [22, 23]. В итоге для молекул H_2^{16}O , H_2^{18}O и HD^{16}O среди зарегистрированных линий не обнаружено новых или исправленных данных по сравнению с публикациями [1, 20–23]. Обзор идентифицированных переходов показан на рис. 4.

Второй этап идентификации, как сказано выше, основан на рассчитанных SP-списках положений и интенсивностей КВ-переходов. Для идентификации вариационные положения линий (ν^{SP}) заменялись соответствующими (эмпирическими) значениями (ν^{Emp}), рассчитанными с использованием известных эмпирических энергий КВ-уровней. Идентификация учитывает серии разностей между вариационными и эмпирическими положениями линий ($d\nu = \nu^{\text{SP}} - \nu^{\text{Emp}}$) в зависимости от вращательных чисел J и K_a . Как правило, эти разности представляют собой гладкие кривые. Примеры таких серий для $K_a = 0$ для пяти колебательных состояний показаны на рис. 5. Как мы видим, поведение $d\nu$ описывается гладкими, плавно меняющимися зависимостями от вращательного числа J ($d\nu(J)$). Использование соответствующих серий $d\nu(J)$ позволило идентифицировать более 300 линий молекул H_2^{17}O и HD^{17}O , отвечающих

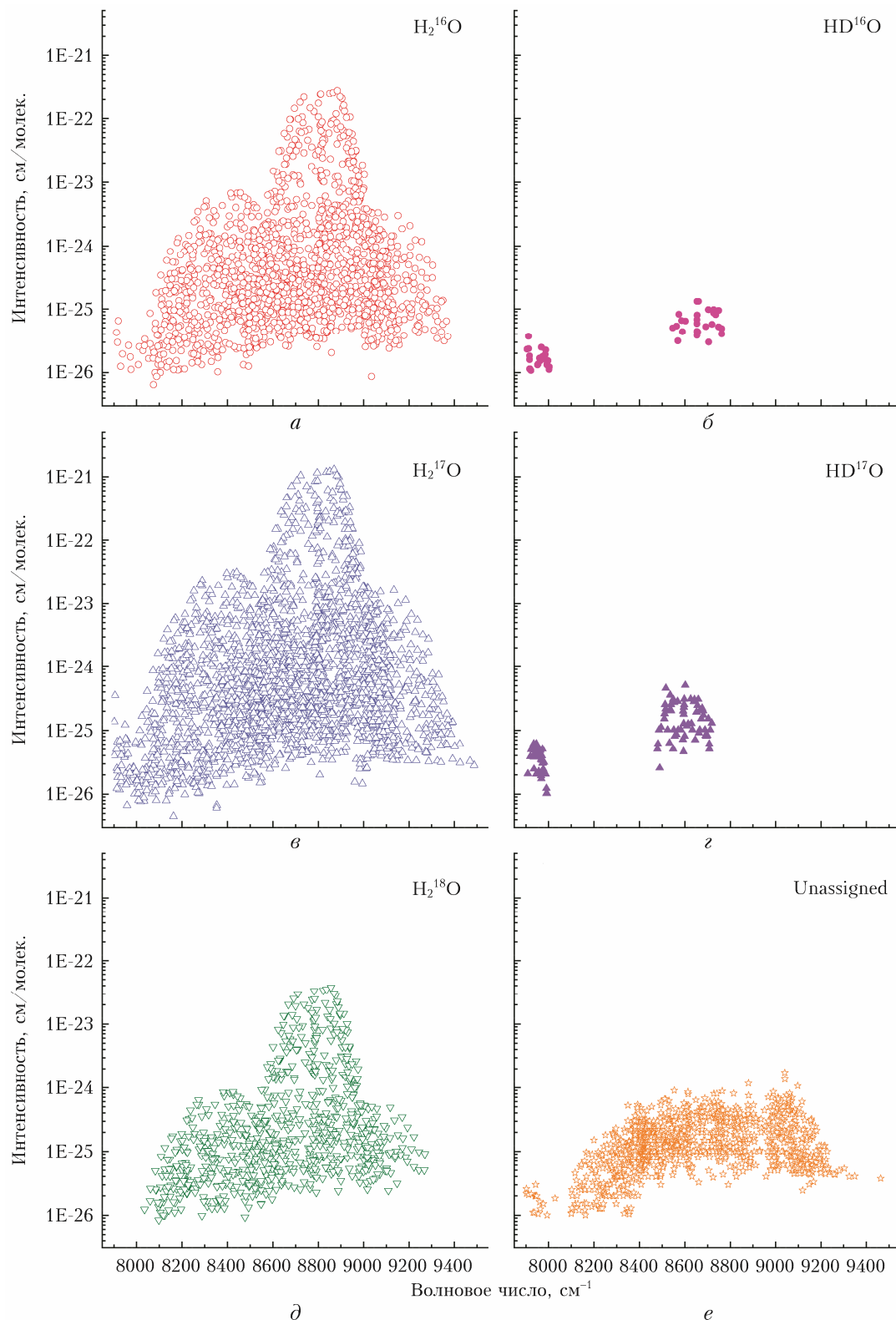


Рис. 4. Обзор идентифицированных (*a–d*) и не идентифицированных (*e*) линий в диапазоне 7900–9500 см^{-1}

ранее неизвестным верхним энергетическим уровням. Для подтверждения идентификации использовалась близость рассчитанных и наблюдаемых интенсивностей линий, а также проверка комбинационных разностей для энергий основного состояния.

В табл. 2 содержится общая информация об идентифицированных переходах молекул H_2^{17}O и HD^{17}O . Приведено число переходов (NT), максимальные значения вращательных чисел (J_{max} и $K_{\text{a max}}$) и диапазон для каждой полосы.

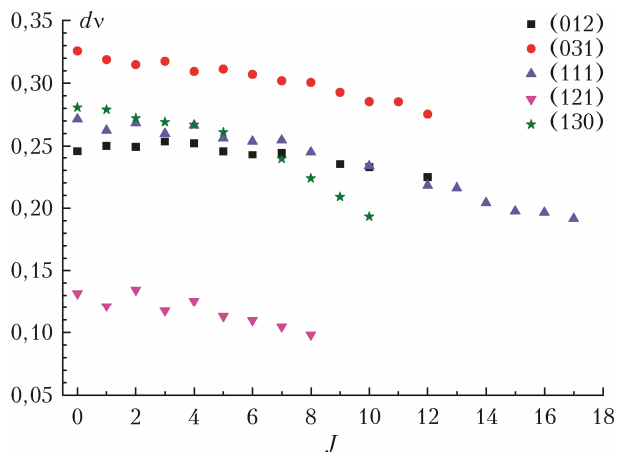


Рис. 5. Разности частот $dv = \nu^{\text{SP}} - \nu^{\text{Emp}}$ переходов на колебательные состояния (012), (031), (111), (121), и (130) молекулы H_2^{17}O для серии $K_a = 0$

Таблица 2

Статистика идентификации переходов для различных полос H_2^{17}O и HD^{17}O

Полоса	NT	$J_{\text{max}}, K_{a\text{max}}$	Диапазон, см^{-1}
H_2^{17}O			
$2\nu_3$	26	14, 6	7902–8088
$2\nu_1$	6	12, 7	7911–8011
$5\nu_2$	50	11, 8	7914–9026
$3\nu_2 + \nu_3$	477	13, 8	7932–9272
$\nu_1 + \nu_3$	2	15, 4	7933–7960
$\nu_1 + 2\nu_2$	1	11, 6	7952, 763
$\nu_1 + 3\nu_2$	366	12, 7	7962–9280
$\nu_1 + 4\nu_2 - \nu_2$	2	4, 1	8026–8032
$4\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$	28	5, 3	8110–8380
$6\nu_2$	13	6, 1	8171–9069
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	677	17, 9	8176–9427
$2\nu_1 + \nu_2$	341	14, 7	8263–9274
$\nu_2 + 2\nu_3$	411	12, 8	8414–9488
$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$	111	9, 5	8494–8917
$2\nu_1 + 2\nu_2 - \nu_2$	2	4, 2	8729–8814
$2\nu_1 + \nu_3 - \nu_2$	3	6, 2	8984–9104
HD^{17}O			
$3\nu_1$	48	10, 4	7910–7994
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	1	7, 3	7980, 923
$\nu_2 + 2\nu_3$	76	10, 4	8477–8716

В зарегистрированном спектре идентифицировано более 2500 переходов 11 холодных и 5 горячих полос молекулы H_2^{17}O . Все горячие полосы связаны с нижним колебательным состоянием (010). Для молекулы HD^{17}O найдены линии 125 переходов полос $3\nu_1$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_2 + 2\nu_3$ между 7910 и 8715 см^{-1} .

Идентифицированные переходы использовались для определения энергий верхних КВ-уровней. Частоты переходов позволили найти 143 и 22 КВ-уровней энергии молекул H_2^{17}O и HD^{17}O соответственно. Энергии, впервые полученные из наблюдаемых частот переходов, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения исправленных энергий КВ-уровней и их сравнение со списком W2020 [24]

Vib	J	K_a	K_c	$E(\text{TW}), \text{см}^{-1}$	$E(\text{W2020}), \text{см}^{-1}$	$unc, 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$dE, 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$ dE /unc$
031	6	5	2	9470,2104	9740,2296	6	−192	32,0
012	7	0	7	9548,4388	9548,5427	50	−1039	20,8
012	7	1	7	9548,2010	9548,2114	50	−104	2,1
012	7	1	6	9673,9210	9673,6748	50	2462	49,2
012	9	3	7	10181,1645	10181,1105	1	540	540,0
111	7	6	1	10016,1880	10016,2148	1	−268	268,0
111	10	6	5	10658,1548	10658,1747	50	−199	4,0
111	11	0	11	10064,1749	10064,1582	335	167	0,5
121	8	1	8	11025,9911	11026,0236	5	−325	65,0

Примечание. Vib — колебательные квантовые числа $V_1V_2V_3$; J, K_a , K_c — вращательные квантовые числа; $E(\text{TW})$ — эмпирическая энергия, определенная в настоящей работе; $E(\text{W2020})$ — эмпирическая энергия из [24]; unc — неопределенность энергии из [24].

3. Сравнение с доступными списками переходов

3.1. Сравнение с HITRAN2020

Последняя версия базы спектроскопической информации HITRAN2020 содержит параметры более 33000 переходов семи изотопических модификаций молекулы воды (H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O , HD^{16}O , HD^{18}O , HD^{17}O и D_2^{16}O) с минимальной интенсивностью $1 \cdot 10^{-30} \text{ см}^2/\text{молек.}$ для основной изотопической модификации, $1 \cdot 10^{-32} \text{ см}^2/\text{молек.}$ для D_2^{16}O и $1 \cdot 10^{-29} \text{ см}^2/\text{молек.}$ для остальных изотопологов. Основу списка центров линий H_2^{16}O в HITRAN2020 составляют данные из списка W2020 [24] (16955 из 20248 переходов). Частоты 1845, 1088 и 35 взяты из работ [25–27] соответственно. Аналогично большая часть центров линий H_2^{18}O взята из W2020 [24] (3368 из 4173 переходов) и дополнена 805 переходами из [25]. Центры линий HD^{16}O , HD^{18}O , HD^{17}O и D_2^{16}O представлены в HITRAN2020 эмпирическими и вариационными данными из работы [28]. Большая часть (2455 из 2769) центров линий H_2^{17}O представлена данными из [29, 30]. Лишь немногим более 300 центров линий взяты из [26] и W2020 [24].

Как сказано в предыдущем разделе, положения линий H_2^{16}O использовались для калибровки зарегистрированного спектра.

Для 1618 переходов H_2^{16}O , идентифицированных в зарегистрированном спектре, среднее отклонение экспериментальных центров линий (ν^{TW}) от соответствующих значений в HITRAN2020

$$(\nu^{\text{HITRAN}}) \quad \delta\nu = \sum_{i=1}^{\text{NT}} (\nu_i^{\text{HITRAN}} - \nu_i^{\text{TW}}) / \text{NT} = 0,0003 \text{ см}^{-1}$$

при среднеквадратичном отклонении $\delta^2\nu =$

$$= \sqrt{\sum_{i=1}^{\text{NT}} (\nu_i^{\text{HITRAN}} - \nu_i^{\text{TW}})^2 / \text{NT}} = 0,0028 \text{ см}^{-1}.$$

Для 35 слабых линий и линий, перекрывающихся с более сильными линиями, разность $d\nu = \nu^{\text{TW}} - \nu^{\text{HITRAN}} > 0,01 \text{ см}^{-1}$. Центры соответствующих линий в HITRAN2020 взяты из [24, 26, 27].

Все линии молекулы H_2^{18}O , наблюдаемые в зарегистрированном спектре, относятся к 853 переходам из W2020 [24]; $\delta\nu = 0,0004 \text{ см}^{-1}$ при $\delta^2\nu = 0,0037 \text{ см}^{-1}$; $d\nu > 0,01 \text{ см}^{-1}$ для двух слабых линий.

Центры линий всех 57 переходов HD^{16}O , наблюдаемых в зарегистрированном спектре, представлены в HITRAN2020 эмпирическими значениями из работы [28]. Среднее отклонение $\delta\nu = 0,0012 \text{ см}^{-1}$ при $\delta^2\nu = 0,0051 \text{ см}^{-1}$; $d\nu > 0,01 \text{ см}^{-1}$ для семи слабых линий.

Как видно из рис. 6, наблюдается весьма хорошее соответствие между экспериментальными положениями линий и данными из работ [24, 26] для H_2^{17}O и эмпирическими данными из [28] для HD^{17}O . Совсем иная ситуация для положений линий H_2^{17}O из работ [29, 30]. Более чем для 850 переходов $d\nu > 0,01 \text{ см}^{-1}$ по абсолютному значению, достигая максимумов для переходов полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$: $+0,137 \text{ см}^{-1}$ для $13_{410} - 12_{49}$ и $13_{49} - 12_{48}$ и $-0,150 \text{ см}^{-1}$ для $9_{91} - 9_{90}$ и $9_{90} - 9_{91}$. В случае молекулы HD^{17}O (рис. 6, б) вариационные зна-

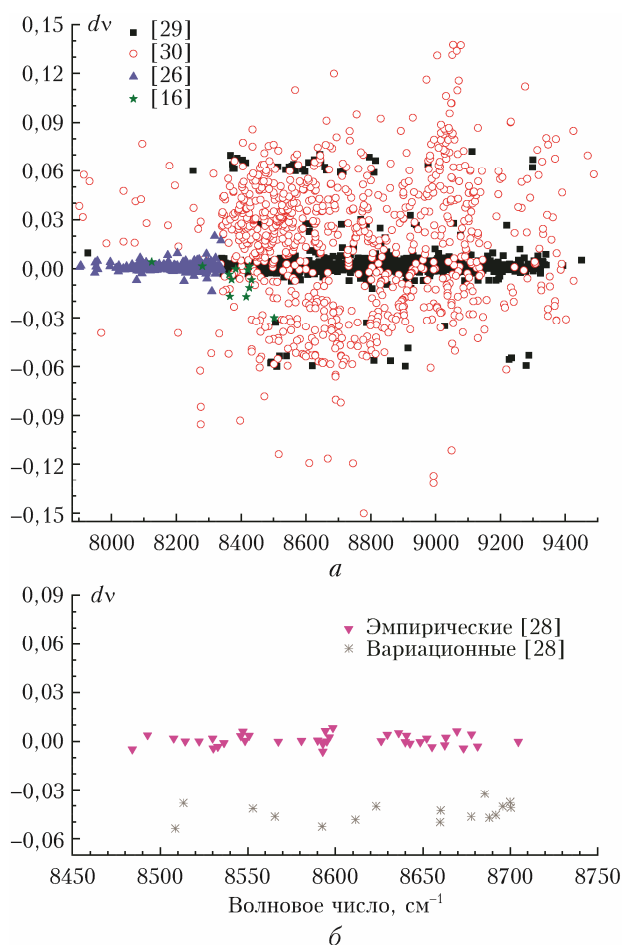


Рис. 6. Разности частот $d\nu = \nu^{\text{HITRAN}} - \nu^{\text{TW}}$ переходов H_2^{17}O (а) и HD^{17}O (б) в зависимости от источника данных

чения частот переходов из [28] в среднем занижены на $0,045 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с их наблюдаемыми значениями.

Заметим также, что вследствие высокого обогащения паров воды кислородом ^{17}O в спектре наблюдается более 160 линий 14 полос H_2^{17}O и 65 линий трех полос HD^{17}O , отсутствующих в списке переходов HITRAN2020. Большая часть отсутствующих линий HD^{17}O принадлежит полосе $3\nu_1$ в диапазоне $7900\text{--}8000 \text{ см}^{-1}$, не представленной в базе.

3.2. Сравнение с W2020

Недавно опубликованные списки КВ-уровней энергии и частот переходов W2020 анонсируются авторами работы [24] как наиболее полные и точные наборы данных для молекул H_2^{16}O , H_2^{17}O и H_2^{18}O . Мы сравнили наблюдаемые положения линий этих трех молекул с частотами из списков W2020 (рис. 7).

Из рис. 7, а видно удовлетворительное согласие между положениями линий из нашего исследования и опубликованного в [24] для H_2^{16}O и H_2^{18}O . Различия $d\nu = \nu^{\text{W2020}} - \nu^{\text{TW}}$ в целом лежат

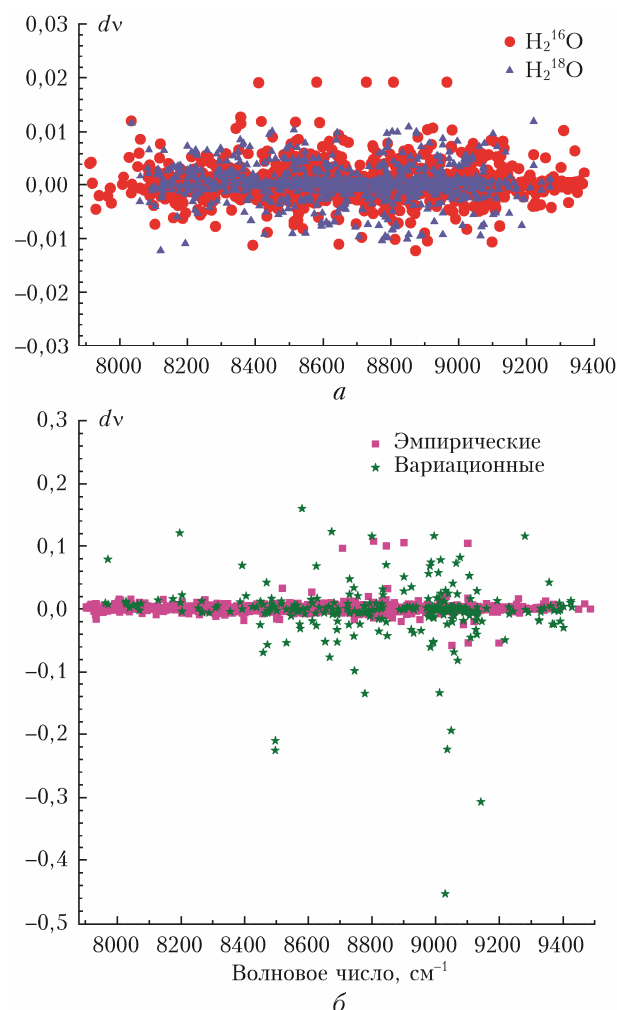


Рис. 7. Разности частот $d\nu = \nu^{\text{W2020}} - \nu^{\text{TW}}$ переходов H_2^{16}O и H_2^{18}O (а) и H_2^{17}O (б)

в пределах $\pm 0,01 \text{ см}^{-1}$. Наибольшие отклонения соответствуют слабым, зашумленным и/или перекрывающимся линиям, для которых экспериментальные центры определены недостаточно точно. Отметим, что как среднее ($\delta\nu$), так и среднеквадратичное ($\delta^2\nu$) отклонения частот для H_2^{16}O несколько лучше, чем в HITRAN2020. Соответствующие значения равны 0,0002 и $0,0023 \text{ см}^{-1}$. Для H_2^{18}O эти значения равны 0,0003 и $0,0033 \text{ см}^{-1}$, что также лучше, чем в HITRAN2020.

Единственным примером достоверного отклонения наблюдаемых положений линий от значений, приведенных в списке W2020, являются пять линий, соответствующих переходам на верхний КВ-уровень (031) 6_{52} молекулы H_2^{16}O . Наблюдаемые частоты соответствующих переходов полосы $3\nu_2 + \nu_3$ ($6_{52} - 7_{53}$ ($8410,5638 \text{ см}^{-1}$), $6_{52} - 6_{51}$ ($8581,5778 \text{ см}^{-1}$), $6_{52} - 5_{51}$ ($8727,1374 \text{ см}^{-1}$), $6_{52} - 6_{33}$ ($8808,6615 \text{ см}^{-1}$) и $6_{52} - 5_{33}$ ($8966,2423 \text{ см}^{-1}$) на $0,019 \text{ см}^{-1}$ меньше значений, которые приведены в списке W2020. Это говорит о том, что энергия КВ-уровня (031) 6_{52} молекулы H_2^{16}O в работе [24] определена недостаточно точно. Наибольшее отличие частот из списка W2020 относится к переходам, взятым из [31].

Совсем иная ситуация для положений линий молекулы H_2^{17}O . Как видно из рис. 7, б, макси-

мальные отклонения $d\nu > 0,45 \text{ см}^{-1}$ по абсолютной величине. Заметим, что часть наблюдаемых в нашем спектре линий H_2^{17}O соответствует переходам, для которых в списке W2020 указаны вариационные значения частот переходов. Это те переходы, верхние уровни которых до сих пор не были определены из эксперимента. Однако даже для тех переходов, верхние уровни которых являются эмпирическими, согласно W2020 максимальные отклонения $d\nu > 0,1 \text{ см}^{-1}$. В целом для H_2^{17}O $\delta^2\nu = 0,0062$ и $0,0535 \text{ см}^{-1}$ для эмпирических и вариационных положений линий. Для положений линий, соответствующих восьми верхним КВ-уровням, установлены достоверные отклонения $d\nu > 0,015 \text{ см}^{-1}$.

Восемь исправленных уровней молекулы H_2^{17}O вместе с уровнем (031) 6_{52} молекулы H_2^{16}O даны в табл. 3 в сравнении с соответствующими значениями, приведенными в [24]. Разности энергий $dE = E(\text{TW}) - E(\text{W2020})$ в табл. 3 превышают по абсолютной величине значение $0,01 \text{ см}^{-1}$, достигая $0,246 \text{ см}^{-1}$ для энергии уровня (012) 7_{16} .

В табл. 4 приведены эмпирические значения КВ-энергий 153 уровней молекулы H_2^{17}O и 22 уровней молекулы HD^{17}O , впервые определенные из экспериментальных частот переходов.

Таблица 4

Новые энергии КВ-уровней молекул H_2^{17}O и HD^{17}O

Vib	J	K_a	K_c	$E, \text{ см}^{-1}$	Vib	J	K_a	K_c	$E, \text{ см}^{-1}$	Vib	J	K_a	K_c	$E, \text{ см}^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H_2^{17}O					050	8	8	1	10380,6041	130	11	3	9	10042,0133
012	7	2	6	9676,7340	050	8	8	0	10380,6042	130	11	5	7	10462,6698
012	7	4	4	9904,7084	050	9	5	5	9617,1295	130	12	0	12	9773,3835
012	8	0	8	9699,5197	050	9	5	4	9604,8844	130	12	1	12	9765,1528
012	8	4	4	10107,2568	050	11	3	9	9524,4731	130	12	2	10	10296,9105
012	8	6	3	10381,4718						130	12	4	9	10526,8873
012	8	6	2	10381,4980	060	6	1	5	9514,7742					
012	9	0	9	9868,4966						140	3	0	3	9844,4029
012	9	1	9	9868,5747	111	8	6	3	10206,2380					
012	9	2	7	10168,0955	111	8	8	1	10612,7625	210	7	3	5	9557,0156
012	9	4	6	10310,9004	111	8	8	0	10612,7625	210	7	5	3	9823,5406
012	9	5	4	10451,8238	111	9	6	3	10419,9220	210	8	2	6	9716,7341
012	9	6	4	10595,4968	111	9	7	2	10619,4918	210	8	3	5	9788,1987
012	9	6	3	10595,6465	111	9	8	2	10831,4885	210	8	4	4	9878,1362
012	9	7	3	10779,0320	111	9	8	1	10831,4887	210	8	5	3	10012,8899
012	9	7	2	10779,0193	111	9	9	1	10990,6841	210	8	6	3	10182,5278
012	9	8	1	10975,2542	111	9	9	0	10990,6843	210	8	6	2	10182,5619
012	10	0	10	10054,7732	111	10	3	7	10321,3816	210	9	3	6	10015,0370
012	10	1	10	10054,8519	111	10	5	6	10496,9124	210	9	4	6	10084,3735
012	10	1	9	10242,9930	111	10	7	4	10860,0617	210	9	4	5	10099,4533
012	10	2	9	10243,9376	111	10	7	3	10859,8955	210	9	5	5	10227,8731
012	10	2	8	10397,9838	111	11	3	8	10584,4330	210	9	5	4	10228,2013
012	10	4	6	10586,0800	111	11	4	7	10667,2452	210	9	6	3	10396,7907
012	10	5	6	10689,3712	111	11	5	6	10768,6877	210	10	0	10	9816,0104
012	10	6	5	10833,4248	111	11	6	6	10919,6850	210	10	1	9	10007,1133
012	10	6	4	10833,8865	111	11	6	5	10918,8668	210	10	2	9	10009,6970
012	11	1	10	10467,6096	111	11	7	5	11123,9414	210	10	5	6	10465,0107
012	12	0	12	10479,5619	111	12	3	10	10712,9372	210	10	5	5	10468,0663
012	12	1	12	10479,3211	111	12	4	9	10882,2908	210	10	6	5	10634,0022
012	12	4	9	11081,5656	111	12	5	7	11060,1296	210	11	1	11	10016,9322
					111	13	1	12	10772,5476	210	11	1	10	10230,6531

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
031	7	7	1	10078,9266	111	13	2	11	10984,7632	210	11	4	8	10565,0705
031	7	7	0	10078,9266	111	13	3	11	10989,8494	210	12	3	10	10665,1526
031	8	5	4	9811,9331	111	13	3	10	11172,8911	210	12	5	8	11007,0758
031	8	6	3	10032,7909	111	13	4	10	11175,4304	210	13	0	13	10473,7324
031	8	6	2	10032,7960	111	13	4	9	11281,2883	210	14	1	14	10727,4687
031	8	7	2	10274,1156	111	13	5	9	11342,3147	HD ¹⁷ O				
031	8	7	1	10274,1162	111	14	1	13	11047,5963	012	1	0	1	8611,6042
031	8	8	1	10524,3570	111	14	2	13	11047,7806	012	2	1	2	8652,9592
031	8	8	0	10524,3570	111	14	2	12	11281,8604	012	4	2	2	8816,1740
031	9	2	7	9610,1567	111	14	3	12	11284,2440	012	4	3	2	8886,5140
031	9	5	4	10029,2148	111	15	0	15	11047,6475	012	5	1	5	8816,0104
031	9	6	4	10250,7620	111	15	1	15	11047,6480	012	5	2	3	8898,6550
031	9	6	3	10250,8652	111	15	1	14	11339,5894	012	5	3	3	8964,1340
031	9	7	3	10492,7598	111	15	2	14	11339,5503	012	5	4	2	9067,0490
031	9	7	2	10492,7546	111	16	0	16	11336,2014	012	5	4	1	9067,0874
031	9	8	2	10742,7605	111	16	1	16	11336,2013	012	6	2	4	8998,5127
031	9	8	1	10742,7607	111	17	0	17	11641,6789	012	6	3	4	9057,2665
031	10	3	8	9887,8853						012	6	3	3	9060,4978
031	10	5	6	10271,4101	130	7	3	5	9167,1205	012	7	2	6	9079,0173
031	10	5	5	10271,6730	130	7	6	2	9785,7122	012	7	3	5	9165,8625
031	10	6	4	10492,4717	130	7	6	1	9785,7115	012	7	3	4	9173,1610
031	10	8	3	10984,0547	130	7	7	1	10043,7674	012	8	0	8	9093,4850
031	10	8	2	10984,0545	130	7	7	0	10043,7672	012	8	1	7	9187,6914
031	12	3	9	10554,3873	130	8	4	5	9535,7214	012	9	0	9	9211,1706
031	12	5	7	10827,8418	130	8	4	4	9539,3660	012	9	1	9	9211,2783
					130	8	6	3	9978,8120	012	10	0	10	9340,7703
041	0	0	0	9813,3487	130	9	3	7	9563,5387					
041	3	0	3	9950,3620	130	9	3	6	9625,4464	300	9	2	8	8598,4696
					130	9	5	5	9960,6950	300	10	0	10	8624,1373
050	6	6	1	9348,2488	130	10	2	9	9596,4946					
050	6	6	0	9348,2454	130	11	2	9	10023,2532					
050	7	6	1	9520,3069										

Заключение

С помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125M и многоходовой кюветы зарегистрирован и исследован спектр поглощения паров воды, высокообогащенной кислородом ¹⁷O, в диапазоне 7900–9500 см⁻¹. В спектре идентифицировано более 2500 переходов молекулы H₂¹⁷O вместо 783, опубликованных ранее в работах [4–10]. Сравнение полученного списка экспериментальных положений линий с базой данных HITRAN2020 и списком W2020 позволило обнаружить ряд неточностей. Установлено, что спектроскопическая база HITRAN2020 требует дальнейшего уточнения и дополнения. Различия в положениях линий между экспериментом и HITRAN2020 и W2020 достигают 0,15 и 0,5 см⁻¹.

Нужно отметить, что согласно ссылкам на источники данных в базе HITRAN2020 более 20300 частот переходов H₂¹⁶O, H₂¹⁷O и H₂¹⁸O взяты из списков W2020. Однако прямое сравнение этих частот переходов показывает, что часть из них не принадлежит изотопологам воды. Для 23 переходов не совпадают частоты; разница в частотах $\Delta\nu = \nu^{\text{HITRAN}} - \nu^{\text{W2020}}$ достигает -0,645 см⁻¹. Для перехода $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ (20₂₁₉–19₂₁₈) в HITRAN2020 указано значение 9055,06345 см⁻¹ вместо 9055,7084 см⁻¹ в W2020. Для 34 переходов не совпадает КВ-идентификация верхнего уровня. Наконец, в HITRAN2020 включены 15 переходов, также помеченных как пе-

реходы из W2020, для которых в списке эмпирических уровней H₂¹⁶O нет соответствующих энергий. Таким образом, в базе данных HITRAN2020 в исследуемом спектральном диапазоне содержится по крайней мере ~80 переходов H₂¹⁶O, частоты которых взяты из неустановленных источников.

Полученные в работе экспериментальные центры линий позволили определить 175 КВ-уровней энергии молекул H₂¹⁷O и HD¹⁷O и уточнить девять уровней энергий молекул H₂¹⁷O и H₂¹⁶O.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

Список литературы

1. Tolchenov R.N., Tennyson J. Water line parameters for weak lines in the range 7400–9600 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 231. P. 23–27. DOI: 10.1016/j.jms.2004.12.001.
2. Schermaul R., Learner R.C.M., Canas A.A.D., Brault J.W., Polyansky O.L., Belmiloud D., Zobov N.F., Tennyson J. Weak line water vapor spectra in the region 13200–15000 cm⁻¹ // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 211. P. 169–178. DOI: 10.1006/jmsp.2001.8498.
3. Liu A.-W., Hu S.-M., Camy-Peyret C., Mandin J.-Y., Naumenko O., Voronin B. Fourier transform absorption spectra of H₂¹⁷O and H₂¹⁸O in the 8000–9400 cm⁻¹ spectral region // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 237. P. 53–62. DOI: 10.1016/j.jms.2006.02.008.
4. Régalia L., Oudot C., Mikhailenko S., Wang L., Thomas X., Jenouvrier A., Von der Heyden P. Water vapor

- line parameters from 6450 to 9400 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 136. P. 119–136. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.11.019.
5. *Mikhailenko S., Kassi S., Wang L., Campargue A.* The absorption spectrum of water in the 1.25 μm transparency window (7408–7920 cm^{-1}) // J. Mol. Spectrosc. 2011. V. 269. P. 92–103. DOI: 10.1016/j.jms.2011.05.005.
6. *Campargue A., Mikhailenko S.N., Lohan B.G., Karlovets E.V., Mondelain D., Kassi S.* The absorption spectrum of water vapor in the 1.25 μm atmospheric window (7911–8337 cm^{-1}) // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 157. P. 135–152. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.02.011.
7. *Mondelain D., Mikhailenko S.N., Karlovets E.V., Béguer S., Kassi S., Campargue A.* Comb-assisted cavity ring down spectroscopy of ^{17}O enriched water between 7443 and 7921 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 206–212. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.03.029.
8. *Спектроскопия атмосферных газов.* URL: <http://spectra.iao.ru/molecules/simlaunch?mol=1> (дата обращения: 1.01.2022).
9. *Partridge H., Schwenke D.W.* The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618–4639. DOI: 10.1063/1.473987.
10. *Schwenke D.W., Partridge H.* Convergence testing of the analytic representation of an *ab initio* dipole moment function for water: Improved fitting yields improved intensities // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 6592–6597. DOI: 10.1063/1.1311392.
11. *Mikhailenko S.N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Vasilenko I.A., Liu A.-W., Song K.-F., Ni H.-Y., Hu S.-M.* Absorption spectrum of deuterated water vapor enriched by ^{18}O between 6000 and 9200 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113. P. 653–669. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.02.009.
12. *Vasilchenko S.S., Mikhailenko S.N., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N.* The absorption spectrum of H_2^{18}O in the range 13400–14460 cm^{-1} // Opt. Spectrosc. 2012. V. 113. P. 451–455. DOI: 10.1134/S0030400X12110069.
13. *Mikhailenko S.N., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N.* LED-based Fourier transform spectroscopy of H_2^{18}O in the 15000–16000 cm^{-1} range // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 156. P. 36–46. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.02.001.
14. *Mikhailenko S.N., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N.* Study of H_2^{16}O and H_2^{18}O absorption in the 16,460–17,200 cm^{-1} range using LED-based Fourier transform spectroscopy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 217. P. 170–177. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.05.032.
15. *Bernstein H.J., Herzberg G.* Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths. I. The spectrum of fluorofom (CHF_3) from 2.4 to 0.7 μ // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 30–38. DOI: 10.1063/1.1746650.
16. *Сердюков В.И., Синица Л.Н., Васильченко С.С., Воронин Б.А.* Высокочувствительная Фурье-спектроскопия в высокочастотной области с небольшими многоходовыми кюветами // Оптика атмосфер. и океана. 2013. Т. 26, № 3. С. 240–246; *Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Vasil'chenko S.S., Voronin B.A.* High-sensitive Fourier-transform spectroscopy with short-base multipass absorption cells // Atmos. Ocean. Opt. 2013. V. 26. P. 329–336. DOI: 10.1134/S1024856013040131.
17. *Васильченко С.С., Сердюков В.И.* Спектр излучения неона как репер частотной шкалы для спектрофотометров // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 9. С. 822–825; *Vasil'chenko S.S., Serdyukov V.I.* Emission spectrum of neon as a frequency reference for spectrophotometers // Atmos. Ocean. Opt. 2013. V. 26. P. 154–158. DOI: 10.1134/S1024856013020139.
18. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hasemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcislo P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlawer E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Adkins E.M., Baker A., Barbe A., Canu E., Császár A.G., Dudaryonok A., Egorov O., Fleisher A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Horneman V.-M., Huang X., Karman T., Karns J., Kassi S., Kleiner I., Kofman V., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N.N., Lee T.J., Long D.A., Lukashchuk A.A., Lyulin O.M., Makhnev V.Yu., Matt W., Massie S.T., Melosso M., Mikhailenko S.N., Mondelain D., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Perrin A., Polyansky O.L., Raddaoui E., Raston P.L., Reed Z.D., Rey M., Richard C., Tóbiás R., Sadiék I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Vasilenko I.A., Vigan A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N.* The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 277. 107949. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.
19. *Никитин А.В., Кочанов Р.В.* Визуализация и идентификация спектров программой SpectraPlot // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 11. С. 936–941.
20. *Hu S.-M., He S.-G., Zheng J.-J., Wang X.-H., Ding Y., Zhu Q.-S.* High-resolution analysis of the $\nu_2 + 2\nu_3$ band of HDO // Chinese Physics. 2001. V. 10. P. 1021–1027. DOI: 10.1088/1009-1963/10/11/306.
21. *Naumenko O.V., Voronina S., Hu S.-M.* High resolution Fourier transform spectrum of HDO in the 7500–8200 cm^{-1} region: Revisited // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 227. P. 151–157. DOI: 10.1016/j.jms.2004.06.002.
22. *Régalia L., Thomas X., Rennesson T., Mikhailenko S.* Line parameters of water vapour enriched by ^{18}O from 6525 to 8011 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 235. P. 257–271. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.06.031.
23. *Régalia L., Mikhailenko S.* Spectral line parameters of H_2^{18}O molecule in the 8050–9300 cm^{-1} region // Abstracts of Reports of XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2019, Tomsk, 2019. P. 37. URL: https://symp.iao.ru/files/symp/hrms/19/ru/abstr_10531.pdf.
24. *Furtenbacher T., Tóbiás R., Tennyson J., Polyansky O.L., Kyuberis A.A., Ovsyannikov R.I., Zobov N.F., Császár A.G.* The W2020 database of validated rovibrational experimental transitions and empirical energy levels of water isotopologues. II. H_2^{17}O and H_2^{18}O with an update to H_2^{16}O // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2020. V. 49. P. 043103. DOI: 10.1063/5.0030680.
25. *Бубукина И.И., Зобов Н.Ф., Полянский О.Л., Шурин С.В., Юрченко С.Н.* Оптимизированная полумэмпирическая поверхность потенциальной энергии H_2^{16}O до 26000 cm^{-1} // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110, № 2. С. 186–193.

26. Mikhailenko S.N., Kassi S., Mondelain D., Gamache R.R., Campargue A. A spectroscopic database for water vapor between 5850 and 8340 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2019. V. 179. P. 198–216. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.03.035.
27. Mikhailenko S., Kassi S., Mondelain D., Campargue A. Water vapor absorption between 5690 and 8340 cm^{-1} : Accurate empirical line centers and validation tests of calculated line intensities // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 245. P. 106840. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.106840.
28. Kyuberis A.A., Zobov N.F., Naumenko O.V., Voronin B.A., Polyansky O.L., Lodi L., Liu A., Hu S.-M., Tennyson J. Room temperature line lists for deuterated water // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 175–185. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.026.
29. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R., Campargue A., Carleer M.R., Császár A.G., Gamache R.R., Hodges J.T., Jenouvrier A., Naumenko O.V., Polyansky O.L., Rothman L.S., Toth R.A., Vandaele A.C., Zobov N.F., Daumont L., Fazliev A.Z., Furtenbacher T., Gordon I.E., Mikhailenko S.N., Shirin S.V. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part I. Energy levels and transition wavenumbers for H_2^{17}O and H_2^{18}O // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. V. 110. P. 573–596. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2009.02.014.
30. Lodi L., Tennyson J. Line lists for H_2^{18}O and H_2^{17}O based on empirical line positions and *ab initio* intensities // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113. P. 850–858. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.02.023.
31. Polyansky O.L., Kyuberis A.A., Lodi L., Tennyson J., Yurchenko S.N., Ovsyannikov R.I., Zobov N.F. ExoMol molecular line lists XIX: High-accuracy computed hot line lists for H_2^{16}O and H_2^{18}O // Mon. R. Astron. Soc. 2017. V. 466. P. 1363–1371. DOI: 10.1093/mnras/stw3125.

V.I. Serdyukov, L.N. Simitsa, S.N. Mikhailenko. Absorption spectrum of H_2^{17}O between 7900 and 9500 cm^{-1} .

Absorption spectrum of water vapor highly enriched with ^{17}O (more than 80%) was recorded using a Bruker IFS 125M Fourier spectrometer in the 7900–9500 cm^{-1} range at room temperature. The spectrum was recorded at a pressure of about 24 mbar with a spectral resolution of 0.02 cm^{-1} . About 6300 lines with a minimal intensity value of $5.0 \cdot 10^{-27}$ cm/molecule are found in the recorded spectrum. 4835 recorded lines are assigned to 5185 transitions of five water isotopologues (H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , and HD^{17}O). H_2^{17}O lines are assigned to 14 vibration bands. Most of them are the lines of the $\nu_2 + 2\nu_3$, $3\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_2$, and $2\nu_1 + \nu_2$ bands. The lines of the $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_3 - \nu_2$, and $2\nu_1 + 2\nu_2 - \nu_2$ hot bands are assigned for the first time. The assigned lines allow us to determine 153 new vibration-rotation energies of nine vibrational states of the H_2^{17}O molecule and 22 energies of two states of the HD^{17}O molecule. The data obtained are compared with the results of previous studies, the HITRAN2020 spectroscopic database, and W2020 list.