

## Спектр поглощения D<sub>2</sub>O в области 0,95 мкм: колебательно-вращательная полоса $\nu_1 + 3\nu_3$

В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница, Т.В. Круглова, Е.Р. Половцева, А.Д. Быков,  
А.П. Щербаков\*

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

Поступила в редакцию 20.07.2016 г.

Проведены измерения колебательно-вращательного спектра поглощения D<sub>2</sub>O в области от 10000 до 11400 см<sup>-1</sup>. Спектр зарегистрирован на Фурье-спектрометре с разрешением 0,05 см<sup>-1</sup>. Для измерений использовалась многоходовая кювета системы Уайта при длине оптического пути 24 м. В качестве источника излучения применялся светодиод, дающий большую яркость по сравнению с другими источниками. Отношение сигнал-шум для наиболее сильных линий составило около 10<sup>4</sup>. Проведена интерпретация спектра, и получен список линий, содержащий более 100 переходов полосы  $\nu_1 + 3\nu_3$ . Характеристики спектральных линий – центры, интенсивности и полуширины – были рассчитаны из подгонки параметров контура Фойгта к экспериментальным данным методом наименьших квадратов. Впервые были получены экспериментальные значения энергий уровней колебательного состояния (103) молекулы D<sub>2</sub><sup>16</sup>O.

*Ключевые слова:* Фурье-спектроскопия, спектры поглощения водяного пара, центры и интенсивности спектральных линий, молекула D<sub>2</sub><sup>16</sup>O; Fourier transform spectroscopy, water vapor absorption spectra, line positions and intensities, D<sub>2</sub><sup>16</sup>O molecule.

### Введение

Исследование спектров поглощения, излучения или рассеяния дейтеропроизводных модификаций молекулы воды представляет интерес как с теоретической точки зрения, так и для решения различных прикладных задач. Высокоточные спектроскопические данные о молекуле D<sub>2</sub><sup>16</sup>O дают возможность рассчитать колебательно-вращательный энергетический спектр, что особенно важно для определения функции потенциальной энергии молекулы воды. Экспериментальные данные по интенсивностям линий позволяют уточнить моменты дипольных переходов и функцию дипольного момента. Вследствие сильного изотопического сдвига линий, вызванного замещением атомов водорода на дейтерий, положения колебательных полос и колебательно-вращательных линий поглощения различаются весьма значительно, так как они определяются различными сегментами потенциальной поверхности.

С практической точки зрения изучение спектров молекулы D<sub>2</sub><sup>16</sup>O необходимо для решения ряда технических задач, в частности, D<sub>2</sub><sup>16</sup>O может использоваться в качестве рабочей среды источников излучения в далекой ИК-области.

Изучению спектров поглощения D<sub>2</sub><sup>16</sup>O посвящено большое число работ (см., например, [1–7]). Обзорная статья [5] содержит подробное описание исследований спектров тяжелой воды, выполненных до 2014 г. Измерения и анализ спектра в близкой к исследуемой нами области 10189–10440 см<sup>-1</sup> проводились ранее в [3] с использованием метода Фурье-спектроскопии. Спектр поглощения D<sub>2</sub><sup>16</sup>O в диапазоне 11400–11900 см<sup>-1</sup> исследовался методом внутривибрационной спектроскопии [4]. Однако спектральный диапазон между 10440 и 11400 см<sup>-1</sup> оставался неизученным. В данной статье проведены исследования спектра поглощения молекулы D<sub>2</sub><sup>16</sup>O в области от 10600 до 10800 см<sup>-1</sup> с использованием метода светодиодной Фурье-спектроскопии. Значения экспериментальных центров и интенсивностей линий, полученные в нашей статье, сравниваются с расчетными значениями.

### Эксперимент

Спектры поглощения D<sub>2</sub><sup>16</sup>O были измерены для трех образцов: смеси H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub><sup>16</sup>O (в соотношении концентраций запускаемых паров 50:50%) и отдельно паров H<sub>2</sub><sup>16</sup>O и D<sub>2</sub><sup>16</sup>O при давлении 27 мбар. Измерения проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS-125M с многоходовой кюветой (МХК), которая выполнена по схеме Уайта в модификации Bernstein, Herzberg [8]. В качестве источника излучения применялся светодиод (LED) EDEI-1LS3-R. Подробное описание многоходовой кюветы приведено в [9].

\* Виктор Иванович Сердюков (serd49@mail.ru); Леонид Никифорович Сеница (sln@iao.ru); Татьяна Викторовна Круглова (tanik2612@yandex.ru); Елена Рудольфовна Половцева (pologceva.e@mail.ru); Александр Дмитриевич Быков (adbykov@rambler.ru); Анатолий Петрович Щербаков (molnija2@inbox.ru).

Измерения давления напускаемых паров выполнялись с помощью датчика давления АИР-20М с погрешностью порядка 0,1%. Стабилизация температуры с погрешностью лучше чем 1 К проводилась кондиционером Midea MSE-24HR. Отношение сигнал-шум для наиболее интенсивных линий составило  $10^4$ . Ниже приведены экспериментальные условия, при которых регистрировались спектры поглощения в области 0,95 мкм.

Разрешение.....	0,05 см <sup>-1</sup>
Диафрагма.....	0,14 см
Функция аподизации.....	треугольная
Длина оптического пути.....	2400 см
Температура.....	(24 ± 1) °С
Число сканов.....	112 × 80 = 8960
Светодиод.....	EDEI-1LS3-R
Общее время измерений.....	12 сут
Давление паров смеси Н <sub>2</sub> О, D <sub>2</sub> О и НDО.....	27 мбар
Скорость сканера.....	10 кГц
Делитель.....	кварц
Питание LED.....	I = 1,5 А, U = 1,9 В

На рис. 1 представлен спектр пропускания D<sub>2</sub><sup>16</sup>O в области 0,95 мкм со слабыми линиями в области 10780–10770 см<sup>-1</sup>, которые хорошо определяются с помощью метода светодиодной Фурье-спектроскопии, используемого в нашей работе. Так как в литературе нет экспериментальных данных по центрам линий D<sub>2</sub>O в исследуемой области, калибровка нашего спектра проводилась по сильным экспериментальным линиям молекулы Н<sub>2</sub>О, наблюдающимся в регистрируемом спектре газовой смеси. Для калибровки полученных экспериментальных центров линий были взяты линии Н<sub>2</sub>О из работы [10], и методом наименьших квадратов была определена калибровочная константа: 1.000000611.

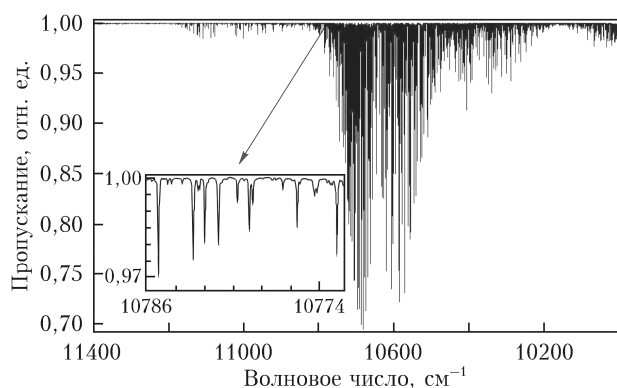


Рис. 1. Измеренный спектр пропускания D<sub>2</sub>O в области от 10000 до 11400 см<sup>-1</sup>

Парциальные давления компонент исследуемых образцов определены с помощью расчетных интенсивностей наиболее сильных линий Н<sub>2</sub>О и НDО из данных IUPAC [10, 11] и интенсивностей D<sub>2</sub>O из работы [6]. В спектре образца с наибольшим содержанием D<sub>2</sub>O парциальные давления составили (0,6 ± 0,1) мбар для Н<sub>2</sub>О, (5,0 ± 0,3) мбар для НDО и (24,8 ± 1,2) мбар для D<sub>2</sub>O. Сумма всех парциальных давлений, определенных нами, составляет

(30,4 ± 1,6) мбар. Эта величина согласуется в пределах удвоенного доверительного интервала с измеренным значением общего давления 27,0 мбар. Ошибки в определении парциальных давлений с помощью спектроскопических данных могут быть обусловлены неточностью расчетных *ab initio* данных для интенсивностей линий [6].

## Результаты и обсуждение

Спектральные линии D<sub>2</sub><sup>16</sup>O в области спектра от 10600 до 10800 см<sup>-1</sup> принадлежат, главным образом, полосе (103)–(000), также в данной области спектра наблюдается несколько переходов полосы (400)–(000). Идентификация линий в измеренном спектре проводилась с использованием расчетных спектров, полученных в работах [6, 7]. Обработка экспериментального спектра проводилась с использованием программного пакета Wxspe [12]. Подгонка параметров спектральных линий к экспериментальным данным производилась по методу наименьших квадратов с использованием метода регуляризации Тихонова. Программа Wxspe способна выполнять автоматический поиск пиков с использованием методов теории распознавания образов. В качестве модельного контура для подгонки был выбран контур Фойгта, так как предварительные расчеты показали, что он дает вполне удовлетворительные результаты в условиях наших измерений, когда не проявляются тонкие эффекты, вызванные взаимодействием доплеровского и столкновительного механизмов уширения, и интерференции спектральных линий. При расчетах учитывалась аппаратная функция треугольного вида шириной 0,05 см<sup>-1</sup>.

Нами впервые получена новая экспериментальная информация по центрам, интенсивностям и полуширинам спектральных линий в данной области. В результате анализа спектра в диапазоне 10600–10800 см<sup>-1</sup> было найдено 108 линий полосы  $\nu_1 + 3\nu_3$  с интенсивностями от  $4,3 \cdot 10^{-27}$  до  $2,9 \cdot 10^{-24}$  см/молек. Также в спектре наблюдалось несколько слабых линий полосы  $4\nu_1$ . Полные данные, содержащие все обнаруженные переходы, доступны по электронному адресу <http://wadis.saga.iao.ru>. На рис. 2 показано сравнение экспериментальных интенсивностей, полученных в нашей статье, с расчетными интенсивностями из [6]. Видно, что для одной из самых сильных линий с центром 10738,48 см<sup>-1</sup> и интенсивностью  $3,2 \cdot 10^{-24}$  см/молек. отношение интенсивностей составляет 2,7, в данном случае линия D<sub>2</sub>O перекрывается с линией НDО с центром 10738,53 см<sup>-1</sup>, что приводит к искажению интенсивности линии D<sub>2</sub>O. Линия D<sub>2</sub>O с центром 10764,93 см<sup>-1</sup> и интенсивностью  $4,73 \cdot 10^{-25}$  см/молек. совпадает с линией НDО с центром 10764,92 см<sup>-1</sup>, также рядом находится сильная линия молекулы НDО с центром 10765,10 см<sup>-1</sup> (отношение интенсивностей составляет 3,67). Для линии D<sub>2</sub>O с центром 10770,38 см<sup>-1</sup> и интенсивностью  $2,57 \cdot 10^{-25}$  см/молек. отношение интенсивностей равно 3,97, в этом случае с ней рядом находятся две линии НDО с центрами

10770,46 и 10770,26  $\text{см}^{-1}$ . Сравнение экспериментальных интенсивностей линий с расчетом [6] показывает их общее согласие в пределах 15–20%. Для самых сильных линий с интенсивностью больше  $5 \cdot 10^{-25}$  среднее отношение экспериментальных интенсивностей к расчетным значениям составляет 1,1.

На рис. 3 показано сравнение экспериментальных и расчетных центров линий. Видно, что экспериментальные центры линий полосы  $\nu_1 + 3\nu_3$  сдвинуты относительно расчетных данных [6] в среднем на  $0,02 \text{ см}^{-1}$ . Среднеквадратичное отклонение измеренных центров линий от расчетных данных [6] составило  $0,036 \text{ см}^{-1}$ .

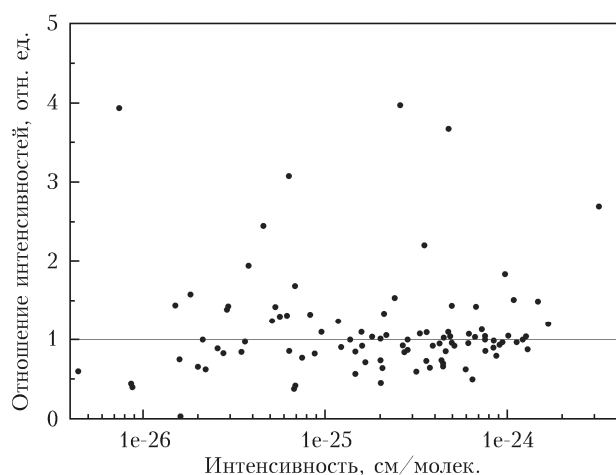


Рис. 2. Сравнение наших экспериментальных интенсивностей и расчетных интенсивностей из [6]

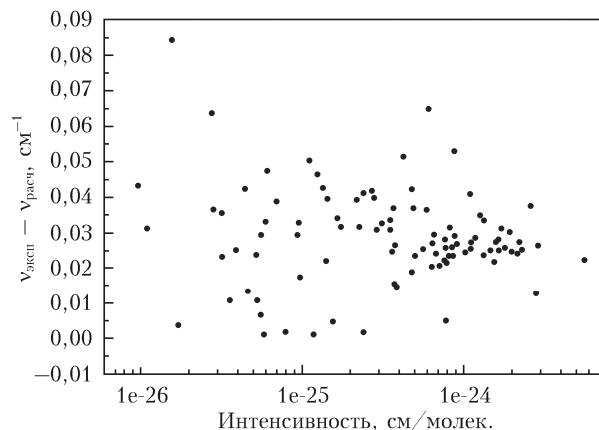


Рис. 3. Сравнение экспериментальных центров линий, полученных нами, с расчетными центрами из [6]

Для подтверждения правильности интерпретации линий и определения уровней энергии молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  использовался программный пакет СЛОН [13], позволяющий интерпретировать линии в автоматическом режиме. Программный пакет проводит интерпретацию на основе методов распознавания образов и использует расчетные значения центров и интенсивностей линий. В результате обработки получены 76 энергетических уровней колебательного состояния (103) и 4 уровня состояния (400), представленные в таблице, с максимальными вращательными квантовыми числами  $J = 14$  и  $K_a = 6$ . Отметим, что данные о вращательных подуровнях колебательных состояний (103) и (400)  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  получены впервые.

#### Уровни энергии колебательного состояния (103) молекулы $\text{D}_2^{16}\text{O}$

$J$	$K_a$	$K_c$	$E_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$N$	$\Delta \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$	$J$	$K_a$	$K_c$	$E_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$N$	$\Delta \cdot 10^{-3}, \text{см}^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0	1	10691,3838	2	0,99	6	6	0	11205,4302	1	
1	1	0	10700,5569	1		7	1	7	10970,9412	1	
2	0	2	10714,2263	1		7	1	6	11027,8648	1	
2	1	2	10719,0477	1		7	2	6	11030,6586	1	
2	1	1	10726,4286	2	1,48	7	4	4	11139,7618	1	
2	2	1	10746,4968	1		7	5	2	11208,1726	2	6,67
2	2	0	10747,0558	1		7	6	2	11291,1322	1	
3	0	3	10747,2349	2	1,57	7	6	1	11291,1318	1	
3	1	3	10750,1432	2	1,53	8	1	8	11049,6175	1	
3	1	2	10764,8050	1		8	1	7	11117,2190	1	
3	2	2	10781,6355	1		8	2	7	11118,1214	1	
3	2	1	10784,2725	1		8	3	6	11177,3252	1	
3	3	1	10821,3147	1		8	3	5	11197,0453	1	
4	0	4	10789,5938	2	0,76	8	4	5	11236,1496	1	
4	1	4	10791,1196	1		8	4	4	11239,9529	1	
4	1	3	10815,0704	2	0,43	8	5	4	11305,1283	1	
4	2	2	10835,0361	1		8	6	3	11388,9144	1	
4	3	2	10869,1744	1		9	0	9	11134,4128	1	
4	4	1	10922,9521	1		9	1	9	11138,3840	1	
4	4	0	10922,9464	1		9	1	8	11216,1921	1	
5	0	5	10840,9744	2	6,31	9	4	6	11344,2189	1	
5	1	5	10841,5937	1		9	4	5	11352,2960	1	
5	1	4	10876,3195	1		10	0	10	11233,5556	1	
5	2	4	10885,2601	1		10	4	7	11463,4968	1	
5	2	3	10899,1645	2	0,27	10	4	6	11478,5563	1	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5	3	2	10931,0469	1		10	5	6	11534,9491	1	
5	4	1	10983,1447	1		11	0	11	11339,3712	1	
5	4	2	10983,0560	1		11	1	11	11339,2158	1	
6	0	6	10901,3854	1		11	3	8	11574,3803	1	
6	1	5	10947,5022	1		12	4	8	11770,3230	1	
6	2	5	10952,9332	1		13	0	13	11578,9051	1	
6	2	4	10975,9936	1		13	1	13	11578,9097	1	
6	3	4	11000,5301	2	1,67	13	2	11	11790,6854	1	
6	4	3	11055,3507	2	2,93	13	5	8	11984,6323	1	
6	4	2	11055,7499	1		14	1	13	11835,2042	1	
6	5	2	11123,6430	1		14	2	13	11835,1889	1	
6	5	1	11123,6374	1		14	3	11	12037,8888	1	
6	6	1	11205,4303	1		14	4	11	12051,2344	1	

Примечание.  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  – вращательные квантовые числа;  $E_{\text{эксп}}$  – значение экспериментального уровня энергии,  $\text{см}^{-1}$ ;  $N$  – число линий, из которых определен уровень;  $\Delta$  – стандартное отклонение.

## Заключение

С использованием методики светодиодной Фурье-спектроскопии измерены центры и интенсивности слабых спектральных линий молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  в области 0,95 мкм. В результате анализа спектра определены параметры спектральных линий, которые хорошо согласуются с расчетными данными [6], а также получены экспериментальные значения энергий для вращательных подуровней колебательных состояний (103) и (400).

Полученные в работе новые экспериментальные данные по центрам, интенсивностям, полуширинам спектральных линий, а также набор экспериментальных колебательно-вращательных уровней энергии могут быть использованы для уточнения спектров поглощения  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ .

Авторы выражают благодарность О.В. Науменко за полезные консультации и обсуждения.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 16-43-700492).

1. Mellau G., Mikhailenko S.N., Starikova E.N., Tashkun S.A., Over H., Tyuterev V.G. Rotational levels of the (000) and (010) states of  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  from hot emission spectra in the 320–860  $\text{cm}^{-1}$  region // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 224, N 1. P. 32–60.
2. Campargue A., Mazzotti F., Bagquier S., Polyansky O.L., Vasilenko I.A., Naumenko O.V. High sensitivity ICLAS of  $\text{D}_2\text{O}$  between 12450 and 12850  $\text{cm}^{-1}$  // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 245, N 2. P. 89–99.
3. Ulenikov O.N., Hu S.-M., Bekhtereva E.S., Onopenko G.A., He S.-G., Wang X.-H., Zheng J., Zhu Q. High-resolution Fourier-transform spectrum of  $\text{D}_2\text{O}$  in the region near 0.97  $\mu\text{m}$  // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 210, iss. 1. P. 18–27.
4. Naumenko O.V., Mazzotti F., Leshchishina O.M., Tennyson J., Campargue A. Intracavity laser absorption spectroscopy of  $\text{D}_2\text{O}$  between 11400 and 11900  $\text{cm}^{-1}$  // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 242, N 1. P. 1–9.
5. Tennyson J., Bernath P.F., Brown L.R. et al. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part IV. Energy levels and transition wave-

numbers for  $\text{D}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{17}\text{O}$ , and  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 142. P. 93–108.

6. Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L. Theoretical line list of  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  up to 16000  $\text{cm}^{-1}$  with an accuracy close to experimental // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2008. V. 109, N 4. P. 549–558.
7. Schwenke D.W., Partridge H., Tashkun S.A. Schwenke–Partridge linelists (PS-2007-1000) for  $\text{D}^{16}\text{OD}$ . URL: <http://spectra.iao.ru/1440x747/ru/mol/bands/sp1/7/>
8. Bernstein H., Herzberg G. Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths // J. Chem. Phys. 1948. V. 16, N 1. P. 30–38.
9. Сердюков В.И., Синица Л.Н., Васильченко С.С., Воронин Б.А. Высококонтрастная Фурье-спектроскопия в высокочастотной области с небольшими многоходовыми кюветами // Оптика атмосф. и океана. 2013. Т. 26, № 3. С. 240–246; Serdyukov V.I., Sinitza 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, N 4. P. 329–336.
10. Tennyson J., Bernath P., Brown L., Campargue A., Császár A., Daumont L., Gamache R., Hodges J., Naumenko O., Polyansky O., Rothman L., Vandaele A., Zobov N., Derzia A., Fabri C., Fazliev A., Furtenbacher T., Gordon I., Lodi L., Mizus I. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part III: Energy levels and transition wavenumbers for  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 117. P. 29–58.
11. Lavrentieva N., Voronin B., Naumenko O., Bykov A., Fedorova A. Linelist of  $\text{HD}^{16}\text{O}$  for study of atmosphere of terrestrial planets (Earth, Venus, and Mars) // Icarus. 2014. V. 236. P. 38–47.
12. Круглова Т., Щербаков А. Автоматический поиск линий в молекулярных спектрах на основе методов непараметрической статистики. Регуляризация в оценке параметров спектральных линий // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 111, № 3. С. 353.
13. Быков А.Д., Науменко О.В., Пшеничников А.М., Синица Л.Н., Щербаков А.П. Экспертная система для идентификации линий в колебательно-вращательных спектрах // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94, № 4. С. 580–589.

*V.I. Serdyukov, L.N. Sinitsa, T.V. Kruglova, E.R. Polovtseva, A.D. Bykov, A.P. Sherbakov.* **D<sub>2</sub>O absorption spectrum in the region near 0.95 μm: the  $\nu_1 + 3\nu_3$  rotational-vibrational band.**

D<sub>2</sub>O absorption spectrum were recorded between 10000 and 11400 cm<sup>-1</sup> by a Fourier transform spectrometer with a spectral resolution of 0.05 cm<sup>-1</sup>. A multipass White's-type cell was used for spectrum measurements, the optical path length was 40 m. A light emitting diode, which provides more brightness in comparison with other radiation sources, was used as a radiation source. Signal to noise ratios of 10<sup>4</sup> was obtained. During the D<sub>2</sub>O spectrum treatment, the experimental line list contained about 100 lines of the  $\nu_1 + 3\nu_3$  band was created. Spectroscopic parameters (line positions, intensities, and half widths) were obtained by fitting experimental data to the Voigt line profiles with using least squares method. The analysis of the spectrum allowed us to derive new energy levels belonging to rovibrational state (103).